

理工学研究科

2013 年 2 月

関西学院大学審査博士学位論文

5 配位及び 6 配位のポルフィラジン鉄・コロラジン鉄錯体の合成と性質

御厨研究室

D0601 倉橋悟志

(化学専攻)

## 目次

1. 要旨	1
2. 序論	3
3. 実験	
3-1. 合成	13
a. 4- <i>t</i> -ブチルフェニルアセトニトリルの合成	15
b. ビス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)フマロニトリルの合成	16
c. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)ポルフィラジン ( $H_2obppz$ )の合成	17
d. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)ポルフィラジン の鉄(III)錯体 $[Fe(obppz)Cl]$ の合成	18
e. 鉄(III)錯体 $[Fe(obppz)Br]$ の合成	19
f. 鉄(III)錯体 $[Fe(obppz)I]$ の合成	20
g. 鉄(III)錯体 $[Fe(obppz)(HIm)_2]Cl$ の合成	21
h. 鉄(III)錯体 $[Fe(obppz)(DMAP)_2]Cl$ の合成	22
i. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)コロラジンのリン(V) 水酸化物 $[P(obpcz)(OH)]OH$ の合成	23
j. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)コロラジン ( $H_3obpcz$ )の合成	24
k. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4- <i>t</i> -ブチルフェニル)コロラジンの鉄(III) 錯体 $[Fe(obpcz)]$ の合成	25
l. 鉄(III)錯体 $(Bu_4N)[Fe(obpcz)(CN)]$ の合成	26
m. 鉄(III)錯体 $(Bu_4N)_2[Fe(obpcz)(CN)_2]$ の合成	27
n. 鉄(III)錯体 $[Fe(obpcz)(HIm)_2]$ の合成	28
3-2. 単結晶作成	29
3-3. 測定	31
4. 結果と考察	
a. ポルフィラジン配位子	33
b. ポルフィラジン鉄錯体	
i. TOF-mass スペクトル及び元素分析	39
ii. UV-Vis スペクトル	41
iii. EPR スペクトル	47
iv. $^1H$ NMR スペクトル	50
v. $^{13}C$ NMR スペクトル	63

vi.	有効磁気モーメント	71
vii.	結晶構造	74
c.	コロラジン配位子	81
d.	コロラジン鉄錯体	
i.	TOF-mass スペクトル	87
ii.	UV-Vis スペクトル	88
iii.	$^1\text{H}$ NMR スペクトル	92
iv.	$^{13}\text{C}$ NMR スペクトル	103
v.	EPR スペクトル	105
vi.	Mössbauer スペクトル	109
vii.	有効磁気モーメント	112
viii.	結晶構造	115
e.	ポルフィラジン鉄及びコロラジン鉄錯体の電子状態	125
5.	結論	130
	謝辞	132
	参考文献	133
付表	付表 1：錯体 $[\text{Fe}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$ の X 線単結晶構造解析データ	
	付表 2：錯体 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$ の X 線単結晶構造解析データ	

## 1. 要旨

2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)ポルフィラジン(H<sub>2</sub>obppz)及び2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)コロラジン(H<sub>3</sub>obpcz)の鉄錯体について、軸配位子 CN<sup>-</sup>, HIm(イミダゾール), DMAP(4-ジメチルアミノピリジン), 4-CNPy(4-シアノピリジン), <sup>t</sup>BuNC(*t*-ブチルイソシアニド), Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>を配位させた場合の鉄の電子状態への効果を調べるために、温度可変の電子スペクトル, <sup>1</sup>H NMR スペクトル, <sup>13</sup>C NMR スペクトル, EPR スペクトル, Evans 法及び SQUID 法による磁気測定を行い、鉄の電子状態を明らかにした。

ポルフィラジン鉄錯体[Fe(obppz)X] (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)では、5 配位の  $S = 3/2$  の中間スピン状態であるが、ジクロロメタン中、室温で軸配位子 CN<sup>-</sup>, HIm, DMAP を配位させると、6 配位錯体を形成してスピン状態が  $S = 1/2$  に変化することが分かった。4-CNPy を軸配位子として用いた場合、4-CNPy は室温では配位しないが、温度を下げると配位し、183 K では 6 配位錯体を形成して  $S = 1/2$  のスピン状態を与えた。<sup>t</sup>BuNC を配位させた場合、6 配位錯体が形成するが、スピン状態は  $S = 0$  となることが分かった。

コロラジン錯体[Fe(obpcz)] ( $S = 3/2$ )の場合、ジクロロメタン中、室温で軸配位子 HIm, DMAP, <sup>t</sup>BuNC を配位させると、5 配位錯体を形成するがスピン状態は  $S = 3/2$  であった。CN<sup>-</sup>を配位させた場合、 $S = 1/2$  スピン状態の 6 配位錯体になった。DMAP の場合は、室温で 5 配位錯体( $S = 3/2$ )であるが、温度を下げると、193 K で 6 配位錯体( $S = 1/2$ )を形成した。Py(ピリジン)や 1-MeIm(1-メチルイミダゾール)についても温度条件を変え、錯体のスピン状態について調べた。

これらのうち、固体として取り出したものは、[Fe(obppz)X] (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), [Fe(obppz)X<sub>2</sub>]Cl (X = HIm, DMAP, <sup>t</sup>BuNC), (Bu<sub>4</sub>N)[Fe(obpcz)(CN)],

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  である。  
 $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$ について単結晶作成に成功し、X線結晶構造解析を行った。結晶学的データ  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$  : 三斜晶系,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.092(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.929(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.117(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.695(18)^\circ$ ,  $\beta = 72.143(17)^\circ$ ,  $\gamma = 71.90(2)^\circ$ ,  $V = 2791(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0.1839$ ,  $wR2 = 0.5228$ . 鉄の周りは軸方向にやや延びた八面体型である ( $\text{Fe} - \text{N} = 1.938(8) - 1.961(9) \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe} - \text{C} = 2.009(13) \text{ \AA}$ ).  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$ についても単結晶が得られた。結晶学的データ  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  : 三斜晶系,  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.976(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.537(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.015(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.16(2)^\circ$ ,  $\beta = 90.17(3)^\circ$ ,  $\gamma = 100.27(2)^\circ$ ,  $V = 4107(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0.1325$ ,  $wR2 = 0.2512$ . 鉄の周りは 5 配位四角錐型である。

以上のデータを基に、ポルフィラジン鉄及びコロラジン鉄錯体における軸配位子の電子状態への効果を検討した。

## 2. 序論

ポルフィリンは、4つのピロール環をメチン基で繋いでできる環状有機化合物であり、その名前の由来は古代紫の原料となる貝のギリシャ名(ポルフィラ)に由来し、紫色を表す「purple」もこれが起源だと言われている(Chart 1)[1]。ポルフィリンの類縁体には、ポルフィラジン、フタロシアニン、コロール、コロラジン等がある(Chart 1)。ポルフィリン類縁体を基本骨格とする金属錯体は、例えば Chart 2 に示すようなヘムやクロフィルなどがあり、生体内に見られる。ヘムはポルフィリン環に4つのメチル基、2つのビニル基、2つのプロピオン酸基が結合したプロトポルフィリンが、2価の鉄イオンに配位した構造をしている。生体内では、ヘムはグロビンと呼ばれるポリペプチドタンパク質に取り込まれ、ヘモグロビンやミオグロビンとして酸素の運搬や貯蔵という大事な役割を担っている。酸素と結合したヘムは鮮やかな赤色をしている。ヘムの鉄イオンは、条件によって Fe(II)から Fe(III)へ変わり、不活性となる。古い肉や乾いた血液が茶色く変色するのはこのためである。また、シトクロムと呼ばれるヘムタンパクは、細胞の電子伝達体として機能する。ポルフィリン類縁体には、生体酵素としての機能を有するだけでなく、光学、電気化学、磁性、触媒活性などの多様な特性を持つことから、ガンの光線力学的治療 PDT(PDT = photo dynamic therapy)の研究や、太陽電池の研究、有機 EL の研究等、マテリアルサイエンスの一翼を担う化合物として注目されており、多くの化学者らによって研究がなされている[2-4]。

ポルフィリン鉄錯体の電子構造を解明することは、ヘムタンパクの機能を理解する上で重要である。電子構造の研究には、紫外可視吸収スペクトル(UV-Vis. Absorption Spectroscopy), NMR スペクトル(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy), EPR スペクトル(Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy), 赤外ラマンスペクトル

(Infrared and Raman Spectroscopies), メスバウアースペクトル(Mössbauer Spectroscopy, EXAFS スペクトル(Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy), SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)による磁気測定, X 線結晶構造解析等の測定技術が用いられてきた。これらの中で NMR 分光法は, 溶液中における錯体の電子状態を調べることができるのが特徴で, これは鉄 d 軌道の不対電子がポルフィリンの  $\pi$  分子軌道と相互作用することにより, 錯体の炭素原子や窒素原子の  $\pi$  スピン密度に変化を引き起こすためである。結果として, NMR シグナルは高磁場シフト或いは低磁場シフトする。言い換えれば, NMR の化学シフトは, 鉄ポルフィリン錯体の電子状態を明らかにする上で, 有効な情報源である。

ポルフィリン鉄(III)錯体の電子状態は, 軸配位子の性質や数, ポルフィリン環の歪み, メソ位の窒素置換など, 様々な要因によって支配されている。これらの要因を探ることによって, 鉄(III)ポルフィリンの電子状態を制御することが可能になると期待され, 多くの研究がなされてきた[5–9]。例えば, 軸配位子としてイミダゾールやシアン化物イオンのような配位力の強い配位子を用いると, 6 配位錯体を形成して, 金属の d 軌道は大きく分裂し, 電子状態は低スピン状態( $S = 1/2$ )をとる。けれども, ハロゲン化物やアセテートのようなアニオン性の配位子では, 5 配位錯体が形成され, 高スピン状態( $S = 5/2$ )をとる。ここでもし, アニオン性配位子の配位力が弱いものであるのなら, 金属の  $d_z^2$  軌道は程良く安定化し, 珍しい中間スピン状態( $S = 3/2$ )をとる(Chart 3)。さらに, その低スピン錯体の電子状態は Chart 4 のように,  $d_{xy}$  型( $d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$  と  $d_x$  型( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  の二つのパターンに分類することができる。通常, ポルフィリン環は平面であるが, 歪みを受けると平面からゆがむ。非平面型ポルフィリンの主な例として, ラッフル型とサドル型がある。Chart 5 に示すように, ラッフル型はメソ位の炭素原子がポルフィリン平面に対して上と下に交互に反り返った構造で, サドル型はピロール  $\beta$  位の炭素原子が同じように反り返った構造として定義されている。先に述べたポルフィリン鉄

(III)の電子状態は、これらのポルフィリン環の歪みに影響を受ける。例えば、平面型  $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{HIm})_2]^+$  (TPP = テトラフェニルポルフィリン)のイミダゾール錯体は  $d_z$  型であるのに対し、ラッフル型の  $[\text{Fe}(\text{T}^i\text{PrP})(\text{HIm})_2]^+$  ( $\text{T}^i\text{PrP}$  = テトライソプロピルポルフィリン)錯体は  $d_{xy}$  型である[6]。Table 1 に、TPP,  $\text{T}^n\text{PrP}$  ( $\text{T}^n\text{PrP}$  = テトラノルマルプロピルポルフィリン),  $\text{T}^c\text{PrP}$  ( $\text{T}^c\text{PrP}$  = テトラシクロプロピルポルフィリン),  $\text{T}^i\text{PrP}$  ( $\text{T}^i\text{PrP}$  = テトライソプロピルポルフィリン)の低スピン 6 配位錯体に関する  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのピロール  $\text{C}_\alpha$ の化学シフト, EPR スペクトルの  $g$  値, 基底状態の関係を示した[6]。これは 6 配位を形成するが、3 つの異なる性質を持つ軸配位子(①  $\sigma$ ドナー性の強い配位子(HIm), ②  $\sigma$ ドナー性が強く、 $\pi$ アクセプター性が弱い配位子( $\text{CN}^-$ ), ③  $\sigma$ ドナー性が弱く、 $\pi$ アクセプター性が強い配位子( $t\text{BuNC}$ ))について着目したもので、 $\pi$ アクセプター性の寄与が大きくなる程、 $d_{xy}$ 型の電子状態になりやすいことがわかる。ピロール  $\text{C}_\alpha$ 化学シフトの値は、 $d_z$ 型よりも  $d_{xy}$ 型の電子状態をとる錯体の方が、かなり高磁場側に現れる。これは、鉄の  $d_{xy}$ 軌道とポルフィリンの  $a_{2u}$ 軌道の間で相互作用することにより、ピロール  $\text{C}_\alpha$ の電子密度が増加するためである。さらに、鉄ポルフィリンの  $t$ -ブチルイソシアニド錯体について、ポルフィリン環のメソ位の炭素原子を、窒素原子に一つずつ置換していくことで、 $d_z$  型の電子状態を安定化させる傾向にある[8, 9]。このような事例があることから、メソ位の窒素置換も錯体の電子状態に大きく影響していることが分かる。ポルフィリンにおけるメソ位の炭素原子を全て窒素原子に置き換えたポルフィラジン(テトラアザポルフィリン)は、ポルフィリンよりも歪みにくく、今までに報告された結晶構造は、いずれもほぼ平面構造をしている[10–12]。一般的にポルフィラジン錯体は、ポルフィラジンの中心部分の  $\text{N}_4$  キャビティーが、ポルフィリンよりも狭いことから、かなり異なった性質を持つと予想される。

コロールのメソ位の窒素置換体であるコロラジンは、2001 年に Goldberg らによって初めて報告され、新規化合物としてポルフィリノイドの一員となった[13]。コロールに



対してコロラジンは、メソ位の炭素原子が全て窒素原子に置き換わっていることにより、対応する類縁体と比較して、マクロ環中心の空間が著しく狭くなるため、大きな物性変化が予想される。また、ポルフィラジンは 2 価の配位子であるのに対し、コロラジンは 3 価の配位子であることから、ポルフィラジンと比較してコロラジンの方が、よりイオン半径の小さい金属を安定に取り込むことができると期待される。実際にコロール錯体は、Fe(IV), Co(V), Mn(V)で安定した錯体を形成する[14–18]。さらに、コロラジン環はポルフィラジン環と比較して、メソ位の窒素原子が 1 つ消失していることにより、対称性が低下する。この構造的特徴をうまく利用すると、例えば  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、コロラジン環の末端に結合する置換基のシグナルがそれぞれ 4 本に分かれて出現するため、ポルフィラジンよりも詳しい調査ができることが期待される。

ポルフィラジンやコロラジンは、天然には存在せず、人工的にしか作ることができない。そのためか研究例もポルフィリンやコロールと比べると非常に少ない。ポルフィラジンの金属錯体として最初に合成されたのは、1937 年の Cook と Linstead によるもので、彼らはオクタフェニルポルフィラジンのマグネシウムや銅の金属錯体を合成したと報告しているが、錯体のキャラクタリゼーションはなされていなかった[19]。鉄錯体についても、過酸化水素分解の触媒能を調べているが、合成法は述べられていない[20]。その後、ポルフィラジンの研究はほとんどなされていなかったが、1990 年代になるとロシアの Stuzhin らがオクタフェニルポルフィラジン( $\text{H}_2\text{oppz}$ )について鉄錯体の合成と性質について研究を行っている[12, 21–30]。彼らは、 $[\text{Fe}(\text{oppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{HSO}_4^-$ ),  $[\text{Fe}(\text{oppz})\text{Y}_2]$  ( $\text{Y} = \text{CN}^-, \text{Py}, \text{HIm}, ^t\text{BuNC}$ )を合成し、電子スペクトル、赤外吸収スペクトル、EPR スペクトル、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで鉄錯体の性質を調べ、鉄(III)の電子状態として低スピン状態、中間スピン状態を見出している。また、 $\mu$ -オキシ二核錯体も合成して  $S = 5/2$  であることも見出している。

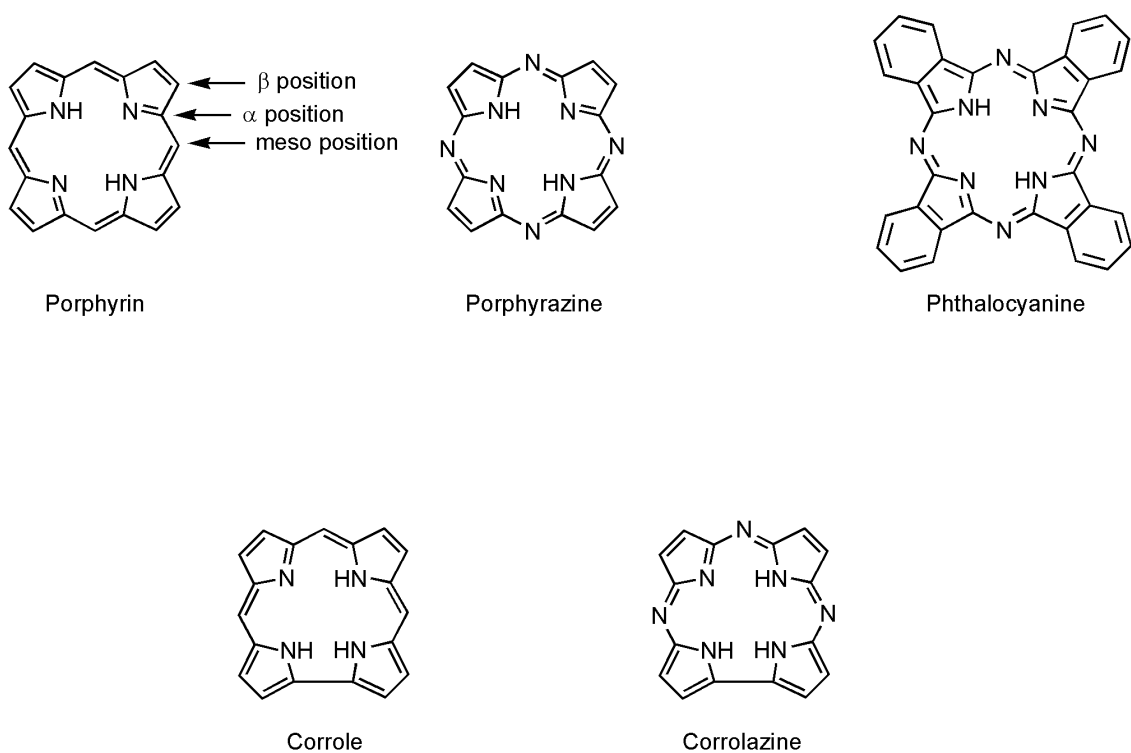
コロラジンの錯体については、Co(III)錯体が Goldberg によって初めて報告され、続

いて Cu(III), V(IV), Mn(V), Fe(III)が報告されている[31 – 35]。彼らは、電子スペクトル,  $^1\text{H}$  NMR スペクトル, EPR スペクトルによる各錯体のキャラクタリゼーション及び、鉄錯体については、過酸化水素分解の触媒能の研究について調べている。

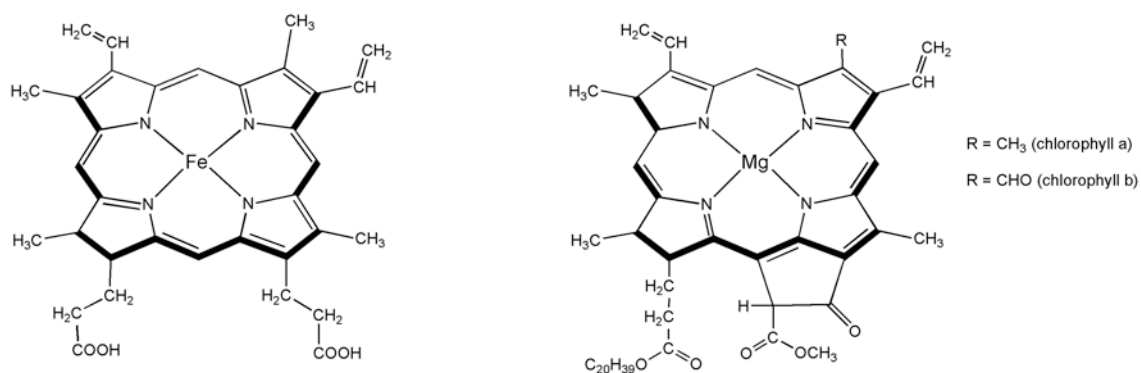
常磁性錯体の化学シフトは複雑であり、中心金属とポルフィラジン及びコロラジン配位子の間の相互作用を考えることが、NMR スペクトルを読み解くために重要なことである。ポルフィラジン( $\text{H}_2\text{pz}$ )及び  $\text{H}_2\text{pz}$  の金属錯体について、様々なグループによって分子軌道計算が行われている[21, 36-40]。Figure 1 は、Ziegler らによって報告されたポルフィラジン錯体の HOMO, 及び HOMO-1 である[39]。 $\text{H}_2\text{pz}$  のポルフィラジンの分子軌道は、ポルフィリン( $\text{H}_2\text{por}$ )のものと類似している[37]。 $\text{H}_2\text{pz}$  と  $\text{H}_2\text{por}$  の間の大きな違いは、メソ位の炭素原子が窒素原子に置き換わることによって引き起こされる。例えば HOMO( $\text{H}_2\text{por}$  における  $a_{1u}$  軌道)は程良く安定化する。けれども、HOMO-1( $\text{H}_2\text{por}$  における  $a_{2u}$  軌道)は著しく安定化する。また、LUMO( $\text{H}_2\text{por}$  における  $4e_g$  軌道)や HOMO-3, HOMO-4( $\text{H}_2\text{por}$  における  $3e_g$  軌道)は安定化する。コロラジンの場合は、 $a_2$  や  $b_1$  のように表される HOMO と HOMO-1 があり、DFT 計算によって明らかにされている[41, 42]。Figure 2 は、Tangen と Ghosh によって報告された、銅(III)コロラジン[ $\text{Cu}^{\text{III}}(\text{cz})$ ]( $\text{cz} = \text{corrolazine}$ ) 錯体に関する  $a_2$  HOMO と  $b_1$  HOMO-1 である[41]。鉄の  $d_{xz}$  及び  $d_{yz}$  軌道は、近くに縮重した  $a_2$  HOMO と  $b_1$  HOMO-1 があるために、相互作用する。それとは対照的に、鉄の  $d_{xy}$  軌道はコロラジン軌道に対して直交する。もしコロラジン錯体が、ポルフィリン錯体に見られるように環の変形が起こるのであれば、 $d_{xy}$  軌道はコロラジン軌道との距離が近くなり、相互作用するはずである。しかし、すでに報告されているコロラジン錯体の構造は、全てにおいて平面であることを示している[13, 31, 43, 44]。さらに近年報告された例として、コロール環はラッフル型に変形できないことが明らかとされている[45]。従って、もしコロラジン錯体の NMR スペクトルの  $o\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ ,  $\text{C}_\alpha$  シグナルが、大きく高磁場或いは低磁場にシフトしたシグナル

を示すのであれば、シグナルに対応する錯体構造の部分について、高い電子密度を持つことを示すことでもあり、その錯体は半閉殻  $d_{xz}$  或いは  $d_{yz}$  を持っていると考えることができる。

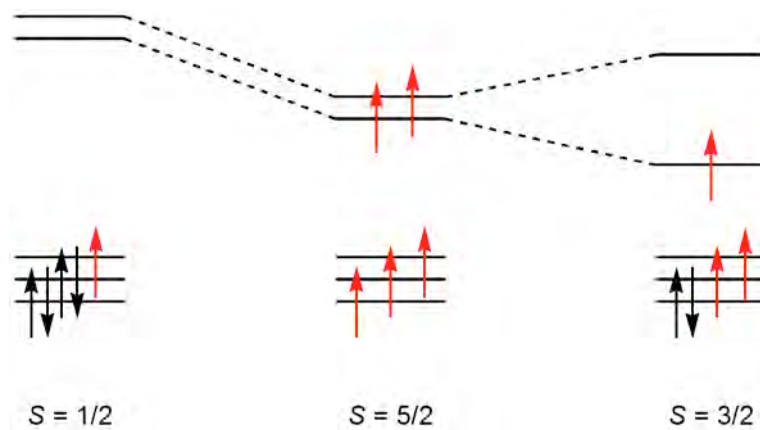
本研究では、ポルフィラジン(テトラアザポルフィリン)及びコロラジン(トリアザコロール)の鉄錯体の研究例が未だに少ないこと、特に *t*-ブチル誘導体についてはほとんど何も調べられていないことに着目して、配位子名 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)ポルフィラジン( $H_2obppz$ )及び、配位子名 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)コロラジン( $H_3obpcz$ )について単核の鉄錯体を合成し、その電子状態を調べた。配位子  $H_2obppz$  については、Marinina らにより鉄錯体の合成の報告があるが、これは後に Stuzhin らにより  $\mu$ -オキシダイマーであることが指摘されている[46, 23]。これらの配位子は、嵩高い 4-*t*-ブチルフェニル基を有するので、得られる金属錯体は固体状態で分子同士の会合が妨げられ、単一分子としてのキャラクタリゼーションが可能になること、有機溶媒への溶解度の向上が期待できるので、溶液状態での研究が行えるなどの利点がある。また、イミダゾール、ピリジン、シアン系化合物等を軸配位子に用いて 5 配位及び 6 配位錯体を合成した。これらの錯体における磁気的性質をより詳しく理解するため、 $^1H$  NMR スペクトル、EPR スペクトル、Mössbauer スペクトル、UV-Vis スペクトル、SQUID 及び Evans 法による磁気モーメントの測定を行った。また、ポルフィラジン環及びコロラジン環のピロール $\alpha$ 位の炭素を  $^{13}C$ -enrich した鉄錯体も合成し、これについて  $^{13}C$  NMR の測定を行った。錯体の常磁性中心にかなり近い部分のスペクトルを調査することで、鉄(III)イオンのスピン状態や電子配置における僅かな変化を知ることができるものと考えられ、どのような挙動を示すのか興味もたれる。



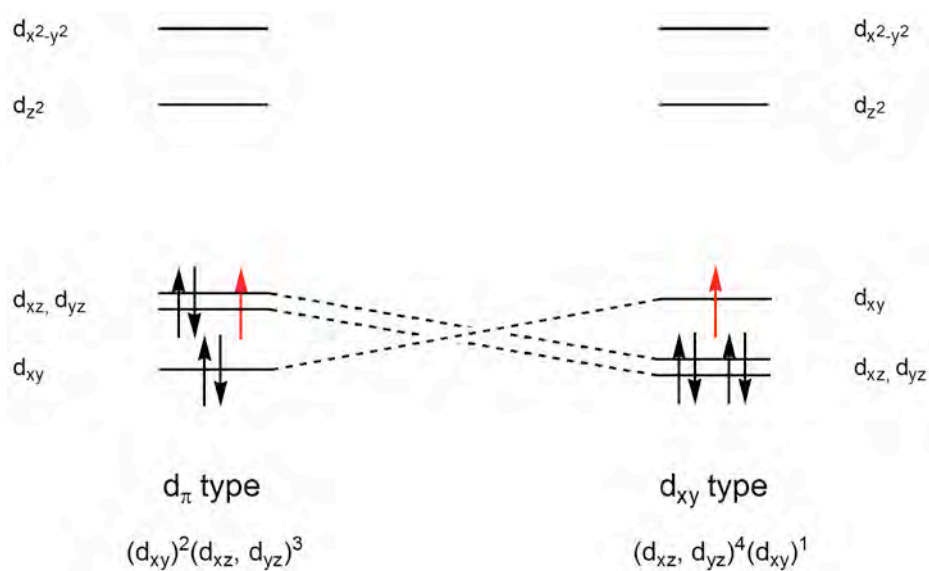
**Chart 1.** Structures of porphyrinoid species



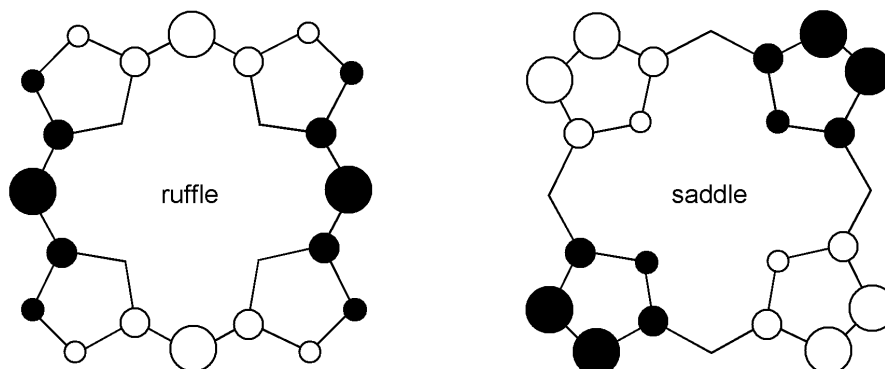
**Chart 2.** Structures of heme and chlorophyll.



**Chart 3.** Electron spin states of iron(III) porphyrin complexes.



**Chart 4.** Electron configurations of low spin iron(III) complexes.

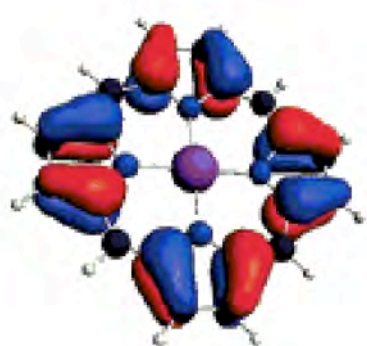


**Chart 5.** Deformation modes of porphyrin.

**Table 1.**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts and EPR  $g$  values of  $[\text{Fe}(\text{Porphyrin})\text{L}_2]^\pm$  together with the ground state electron configuration [6].

Porphyrins	L	Chemical shifts ( $\delta$ , ppm) <sup>a</sup>	EPR $g$ values <sup>b</sup>			ground state
		Pyrrole- $\text{C}_\alpha$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	
T <sup>i</sup> PrP	HIm	-28.3	2.55	2.55	—	$d_{xy}$
T <sup>c</sup> PrP	HIm	11.8	2.87	2.42	—	$d_\pi$
T <sup>n</sup> PrP	HIm	0.0	2.90	2.35	(1.45)	$d_\pi$
TPP	HIm	-2.0	2.87	2.29	1.56	$d_\pi$
T <sup>i</sup> PrP	CN <sup>-</sup>	-186.0	2.42	2.42	1.74	$d_{xy}$
T <sup>c</sup> PrP	CN <sup>-</sup>	-84.2	2.47	2.47	—	$d_{xy}$
T <sup>n</sup> PrP	CN <sup>-</sup>	-72.7	2.47	2.49	—	$d_{xy}$
TPP	CN <sup>-</sup>	18.2	3.70	—	—	$d_\pi$
T <sup>i</sup> PrP	<sup>t</sup> BuNC	×	2.16	2.16	1.96	$d_{xy}$
T <sup>c</sup> PrP	<sup>t</sup> BuNC	×	2.16	2.16	1.95	$d_{xy}$
T <sup>n</sup> PrP	<sup>t</sup> BuNC	×	2.16	2.16	1.95	$d_{xy}$
TPP	<sup>t</sup> BuNC	-429.3	2.18	2.18	1.93	$d_{xy}$

<sup>a</sup>Chemical shifts at -50°C. <sup>b</sup>Taken in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at 4.2 K.

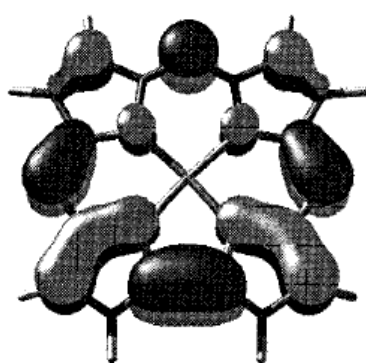


HOMO

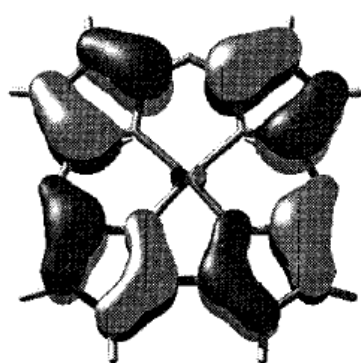


HOMO-1

**Figure 1.** The HOMO and HOMO-1 of  $[M(pz)]$  [39].



HOMO-1



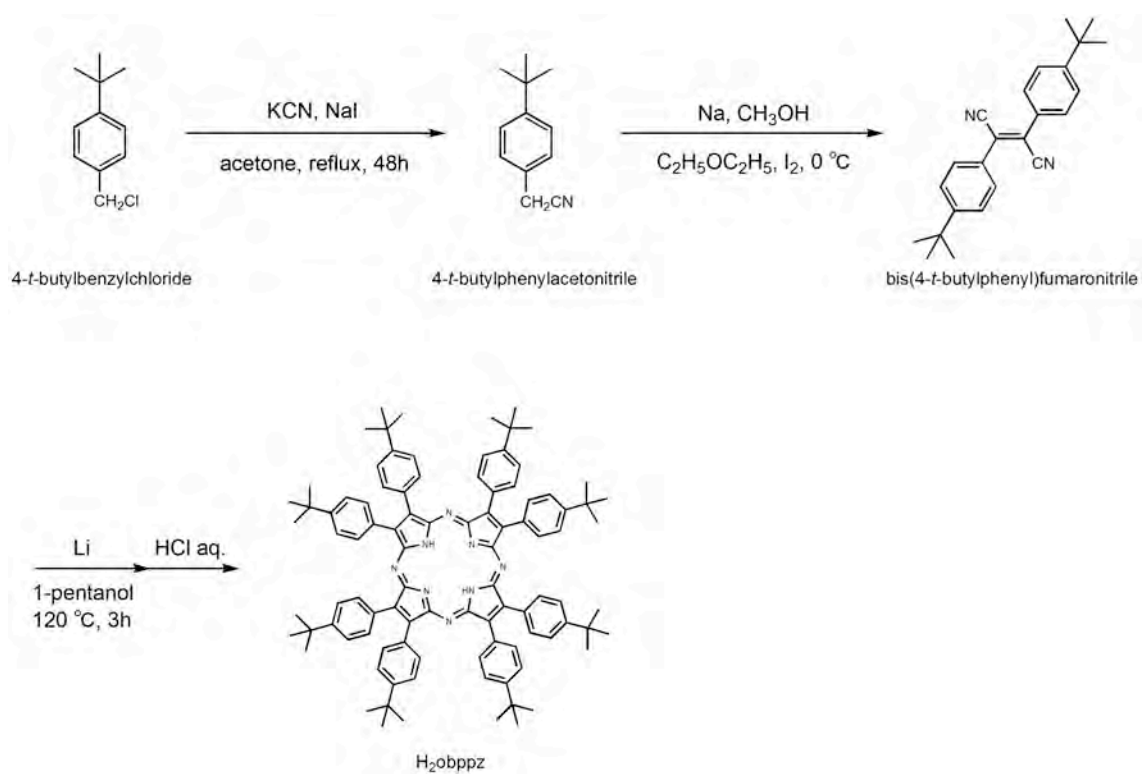
HOMO

**Figure 2.** The  $a_2$  HOMO and  $b_1$  HOMO-1 of  $[Cu^{III}(cz)]$  [41].

### 3. 実験

#### 3-1. 合成

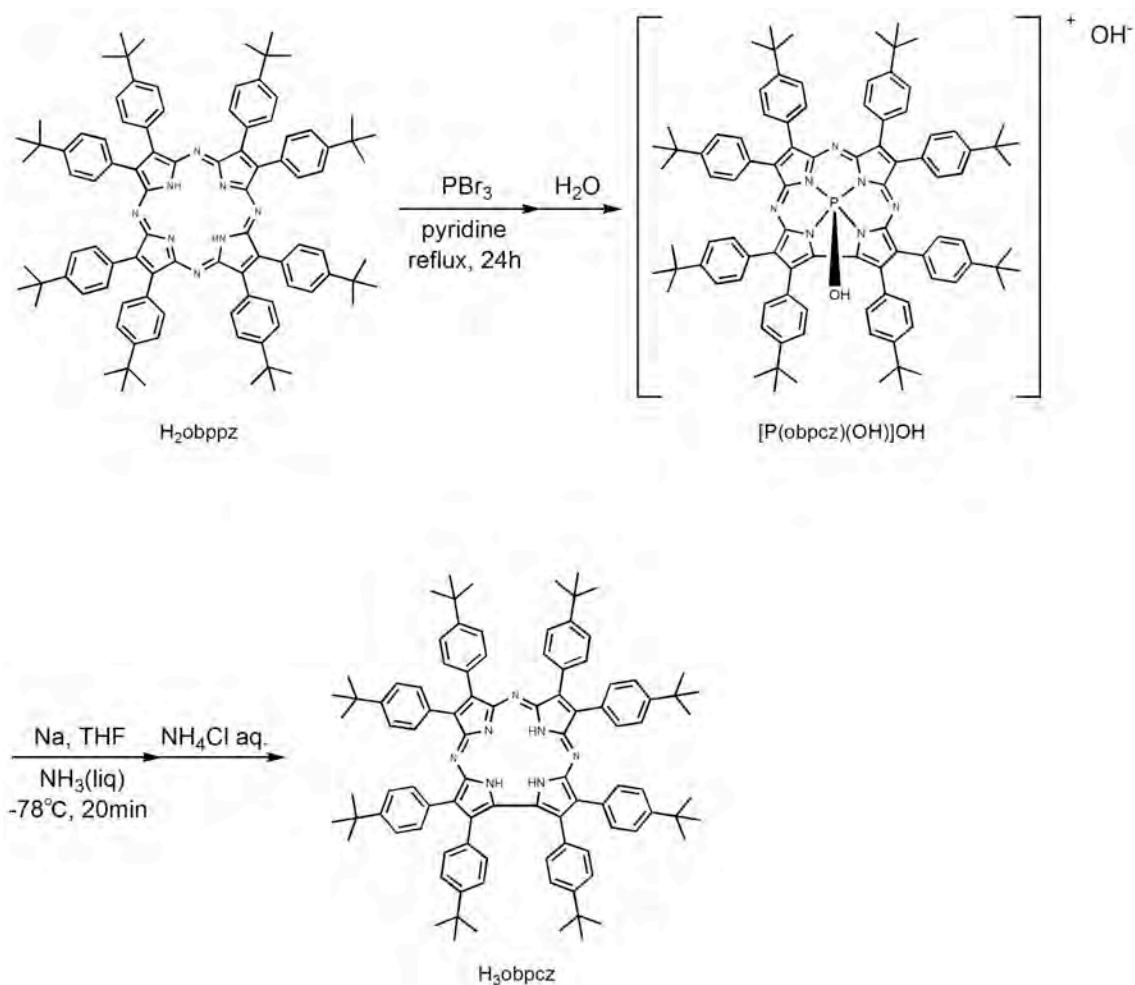
本研究で用いた 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス 4-*t*ブチルフェニルポルフィラジン ( $H_2obppz$ )の合成法を Scheme. 1 に示す。4-*t*ブチルベンジルクロリドから、4-*t*ブチルフェニルアセトニトリルを合成し、これをビス(4-*t*ブチルフェニル)フマロニトリルへ変換させた[47]。この環化反応は、フタロシアニン合成のリチウム法を用いた[48]。



**Scheme 1.** Synthesis of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(4-*t*-butylphenyl)porphyrizine ( $H_2obppz$ ).



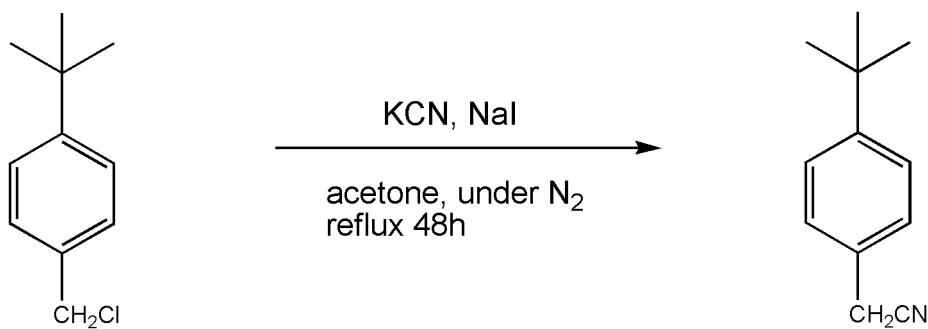
本研究で用いたコロラジンの合成は、ポルフィラジンからコロラジンのリン錯体を經由して、Goldberg らの方法により行った[13]。合成経路を Scheme 2 に示す。



**Scheme 2.** Synthesis of 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(4-*t*-butylphenyl)corrolazine ( $\text{H}_3\text{obpcz}$ ).

#### a. 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルの合成

4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルは文献記載の方法に基づいて合成した[47]。4-*t*-ブチルベンジルクロリド(30.0 g, 0.164 mol), NaI(3.61 g, 0.0241 mol), KCN(16.1 g, 0.247 mol)及びアセトン(50 ml)を 200 ml ナス型フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 48 時間加熱還流し、その後、大気下で反応液を熱いうちに自然濾過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮させた。この濃縮液を分液漏斗に入れ、クロロホルムを加え、温水(40 °C)で 3 回洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水して直ぐに、ロータリーエバポレーターで濃縮した。さらにこれを真空ポンプで 30 分間引いてクロロホルムを取り除き、黄色の液体を得た。また、<sup>13</sup>C-enrich のシアニ化カリウム(K<sup>13</sup>CN)を用いて、同様の手順で合成を行うことにより、ニトリル炭素が <sup>13</sup>C-enrich された 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルも得た。



収量 : 27.1 g 収率 : 95.2 %

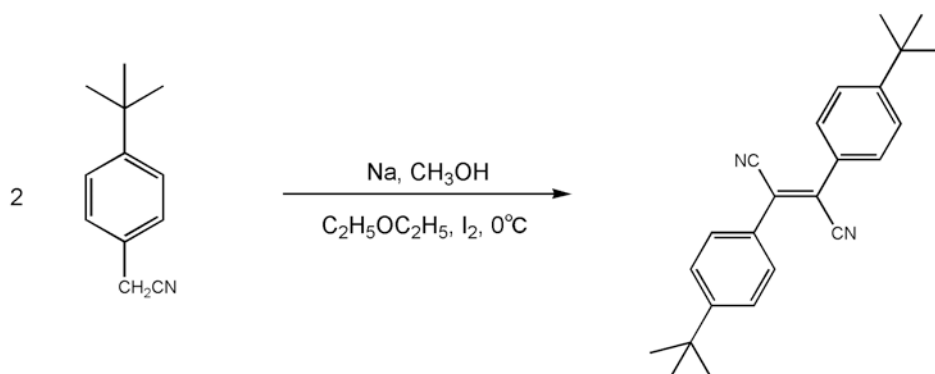
同定

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) (<sup>13</sup>C-enriched) : δ 7.32 (2H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, *o*-H), 7.18 (2H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, *m*-H), 3.62 (2H, d, *J*<sub>H-C</sub> = 10.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.28 (9H, s, *t*Bu)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) : δ 117.9 (t, *J*<sub>C-H</sub> = 10.4 Hz, CN)

## b. ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルの合成

ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルは、文献記載の方法に基づいて合成した[47]。窒素雰囲気下で 300 ml 三ツロフラスコに脱水メタノール(90 ml)を入れ、塩を入れた氷浴で 0℃に冷やした。そこに金属 Na (4.52 g, 0.197 mol)を加え、ナトリウムメトキシドを合成した。次に 500 ml 三ツロフラスコに脱水ジエチルエーテル(200 ml), ヨウ素(17.1 g, 0.0674 mol), 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリル(12.1 g, 0.0698 mol)を入れ, 0℃に冷やした。この混合溶液にナトリウムメトキシドを滴下漏斗で滴下すると, 白い沈殿が生じた。この沈殿を大気下で吸引濾過により集め, メタノール, エタノールで洗浄し, 乾燥させた。濾液を数時間放置しておくと, さらに同じ沈殿が析出したのでこれも濾取し, 洗浄, 乾燥させた。また,  $^{13}\text{C}$ -enrich した 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルを用いて同様の操作を行うことにより, 2つのニトリル炭素が  $^{13}\text{C}$ -enrich されたビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルも得た。



収量 : 4.92 g 収率 : 41.3 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K) :  $\delta$  7.76 (4H, d,  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{Hz}$ , *o*-H), 7.51 (4H, d,  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{Hz}$ , *m*-H), 1.34 (18H, s, *t*Bu)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K) :  $\delta$  117.1 (s, CN)

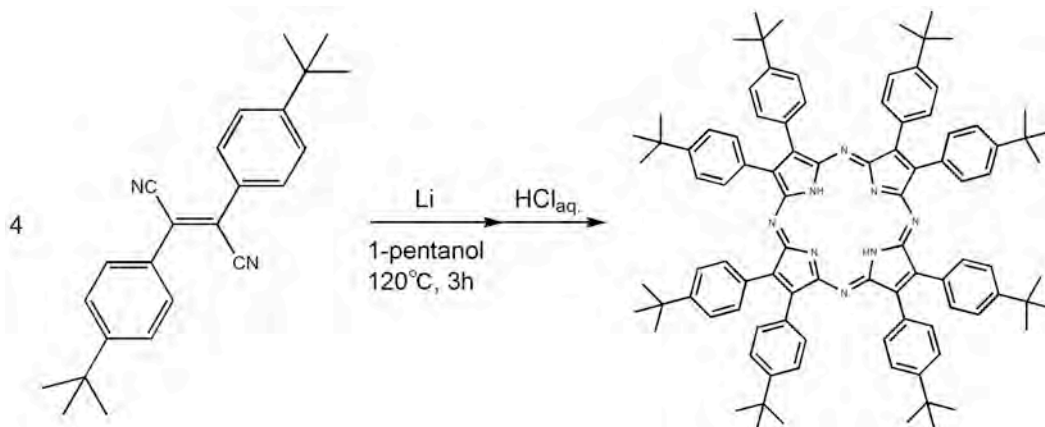
IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) : 3070, 3049, 2957, 2902, 2865, 2222, 1927, 1679, 1607, 1509, 1471, 1459, 1443, 1402, 1363, 1266, 1202, 1124, 1106, 1025, 1013, 863, 838, 821, 692, 587, 573, 545

Anal. calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2$  : C,84.17; H,7.65; N,8.18%. found: C,83.99; H,7.31; N,8.16%.

c. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)ポルフィラジン

(H<sub>2</sub>obppz)の合成

ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルから H<sub>2</sub>obppz への環化反応は、リチウム法を用いた[48]。フマロニトリル(1.02 g, 2.98 mmol)を 100 ml ナス型フラスコに入れ、少量のペンタノール(5 ml)に溶かした。次にメタノールで表面処理した金属リチウムを少量入れ、120℃で 2 時間加熱した。放冷後、濃塩酸(5 ml)、メタノール(20 ml)を順に加え、析出した沈殿を吸引濾過し、メタノールで洗浄して乾燥させることにより、目的とするポルフィラジン(H<sub>2</sub>obppz)を得た。また、<sup>13</sup>C-enrich したフマロニトリルを用いて同様の操作を行うことにより、ピロールα位の炭素を <sup>13</sup>C-enrich した H<sub>2</sub>obppz も合成した。



収量 : 859 mg 収率 : 84.0 %

同定

MALDI-TOF MS : m/z calcd, 1371.90 (C<sub>96</sub>H<sub>106</sub>N<sub>8</sub>); found, 1371.84 :

calcd, 1379.86 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>106</sub>N<sub>8</sub>); found, 1379.69

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) : λ<sub>max</sub> [nm] (ε × 10<sup>-4</sup>) ; 372(4.03), 472(1.67), 608(2.39), 675(4.07)

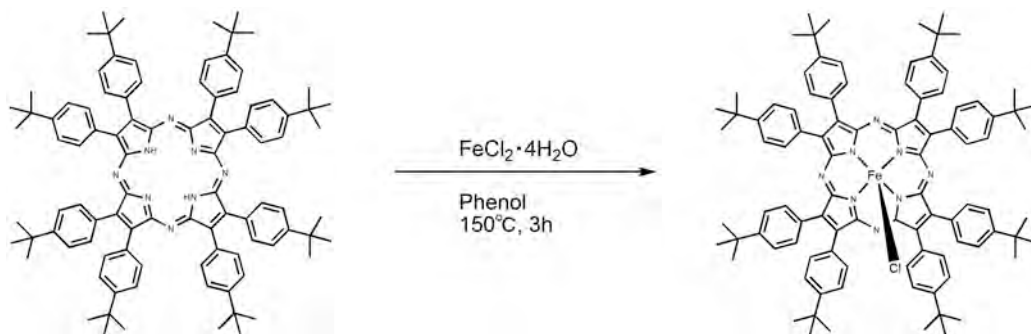
IR (cm<sup>-1</sup>, KBr) : 3427, 3299, 2961, 2903, 2866, 1722, 1609, 1482, 1460, 1391, 1363, 1268, 1199, 1165, 1108, 1081, 1032, 968, 860, 837, 802, 761, 731, 711, 641, 615, 584, 564

Anal. calcd for C<sub>97</sub>H<sub>110</sub>N<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>obppz·CH<sub>3</sub>OH) : C,82.98; H,7.90; N,7.98%. found: C,83.31; H,7.60; N,7.89%.

d. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)ポルフィラジンの鉄(III)錯体

[Fe(obppz)Cl]の合成

H<sub>2</sub>obppz(204 mg, 0.149 mmol)を 200 ml ナス型フラスコに入れ、少量のフェノール(6 ml)に溶かし、次に塩化鉄(II)四水和物(805 mg, 4.05 mmol)を加え、150℃で 3 時間加熱した。その後、反応液を分液漏斗に入れ、クロロホルムを加え、水酸化ナトリウム水溶液(0.1 N)で 3 回洗浄した後、希塩酸水溶液(0.1 N)で洗浄し、硫酸ナトリウムに通して脱水した。これをロータリーエバポレーターで濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム、後に少量のメタノールを加えて極性をかけた)で精製した。その後、希塩酸水溶液(0.5 N) / クロロホルムで再び分液漏斗にて洗浄し、硫酸ナトリウムに通して脱水し、エバポレーターで濃縮した後、少量のヘキサンを加えて吸引濾過した。これを、ヘキサン、アセトニトリル、メタノールで洗浄して乾燥させることにより、目的とする化合物である[Fe(obppz)Cl]を得た。



収量 : 125 mg 収率 : 57.4 %

同定

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) : δ 5.54 (16H, s, *o*-H), 10.63 (16H, s, *m*-H), 2.09 (72H, s, *t*Bu-H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) : δ -133.6 (C<sub>o</sub>)

MALDI-TOF MS : *m/z* calcd, 1461.20 (C<sub>96</sub>H<sub>104</sub>ClFeN<sub>8</sub>), 1425.75 (C<sub>96</sub>H<sub>104</sub>FeN<sub>8</sub>); found, 1424.78 :

calcd, 1469.15 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>104</sub>ClFeN<sub>8</sub>), 1433.69 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>104</sub>FeN<sub>8</sub>); found, 1432.60

Anal. calcd for C<sub>99</sub>H<sub>111</sub>ClFeN<sub>8</sub>([Fe(obppz)Cl] · 0.5C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) : C,79.04; H,7.44; N,7.45%.

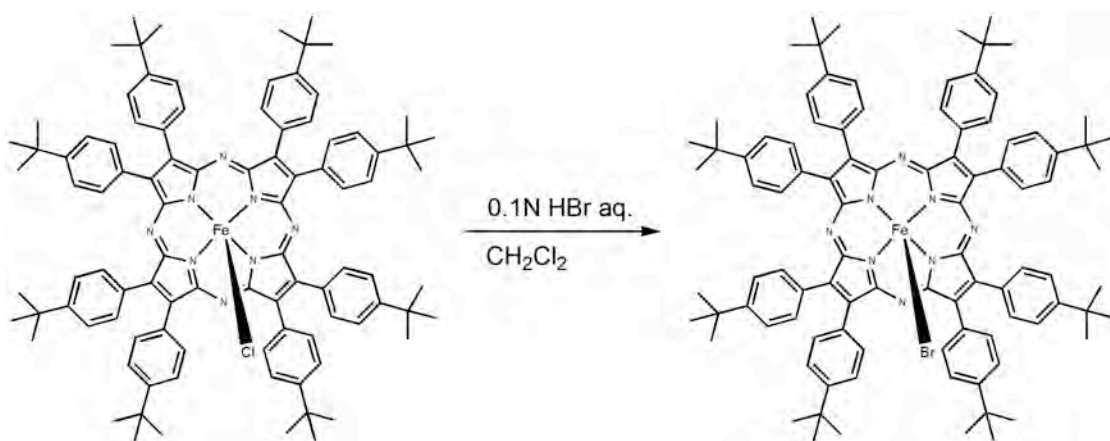
found: C,79.25; H,7.07; N,7.28%.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 316(5.52), 457(3.50), 565(3.93), 716(2.48)

EPR : ( $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ) = (4.02, 2.01)

#### e. 鉄(III)錯体 [Fe(obppz)Br]の合成

ポルフィラジン鉄(III)塩化物[Fe(obppz)Cl] (50.2 mg, 0.0344 mmol)をジクロロメタンに溶かした。これを分液漏斗に入れて、0.1 N 臭化水素酸で洗浄し、硫酸ナトリウムに通して脱水した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。これを少量のジクロロメタンに溶かし、ヘキサンを加えると結晶が析出した。これを吸引濾過し、塩化カルシウム上を入れたデシケータで真空乾燥させ、[Fe(obppz)Br]を得た。



収量 : 40.3 mg 収率 : 77.3 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  5.61 (16H, s, *o*-H), 11.00 (16H, s, *m*-H), 2.23 (72H, s, *t*Bu-H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K) :  $\delta$  -213.6 (C<sub>o</sub>)

MALDI-TOF MS :  $m/z$  calcd, 1513.60 ( $^{12}\text{C}_{88}^{13}\text{C}_8\text{H}_{104}\text{BrFeN}_8$ ) , 1433.69

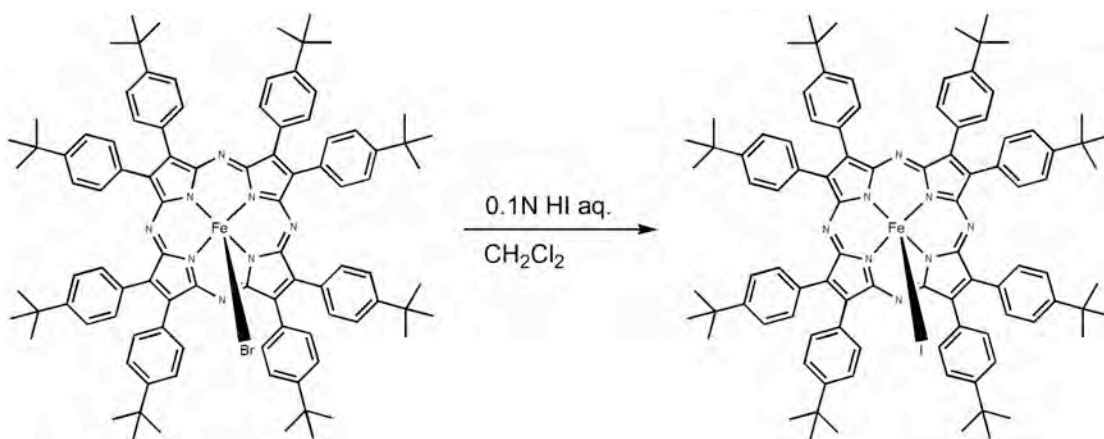
( $^{12}\text{C}_{88}^{13}\text{C}_8\text{H}_{104}\text{FeN}_8$ ); found, 1432.50

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 313(5.07), 462(3.37), 568(3.76), 725(1.76)

EPR : ( $g$ ,  $g_{\parallel}$ ) = (4.10, 2.01)

#### f. 鉄(III)錯体 [Fe(obppz)I]の合成

ポルフィラジン鉄(III)塩化物[Fe(obppz)Cl](110 mg, 0.0753 mmol)をジクロロメタンに溶かした。これを分液漏斗に入れて、0.1 N ヨウ化水素酸で洗浄し、硫酸ナトリウムに通して脱水した後にロータリーエバポレーターで濃縮した。これを少量のジクロロメタンに溶かし、ヘキサンを加えて再結晶させ、吸引濾過し、乾燥させることにより[Fe(obppz)I]を得た。



収量 : 88.4 mg 収率 : 75.2 %

同定

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) : δ 6.10 (16H, s, *o*-H), 11.74 (16H, s, *m*-H), 2.51 (72H, s, *t*Bu-H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) : δ -251.5 (C<sub>o</sub>)

MALDI-TOF MS : m/z calcd, 1560.60 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>104</sub>IFeN<sub>8</sub>) , 1433.69

(<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>104</sub>FeN<sub>8</sub>); found, 1432.46

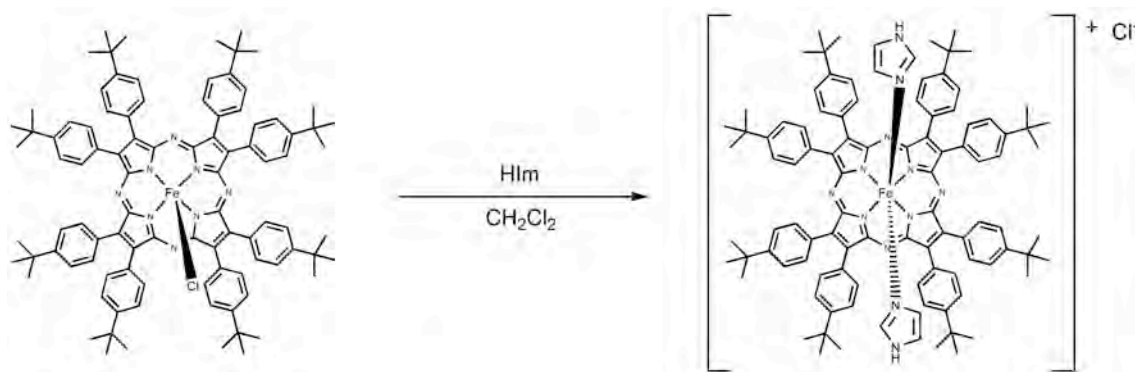
UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>max</sub> [nm] (ε × 10<sup>-4</sup>) ; 314(5.14), 461(3.37), 571(3.96), 731(1.19)

EPR : (*g*, *g*<sub>||</sub>) = (4.08, 2.00)



### g. 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ の合成

ポルフィラジン鉄(III)塩化物 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  (29.1 mg, 0.0199 mmol)をジクロロメタンに溶かした。ここに、2当量のイミダゾール(2.73 mg, 0.0401 mmol)を加え、反応液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これを少量のジクロロメタンに溶かし、ヘキサンを加えて再結晶させ、吸引濾過し、乾燥させることにより $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ を得た。



収量 : 29.1 mg 収率 : 91.5 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  2.29 (16H, s, *o*-H), 7.46 (16H, s, *m*-H), 0.90 (72H, s, *t*Bu-H), 13.54 (br, coord-HIm), 12.04 (br, coord-HIm), 6.71 (2H, s, coord-HIm), -3.37 (br, coord-HIm)

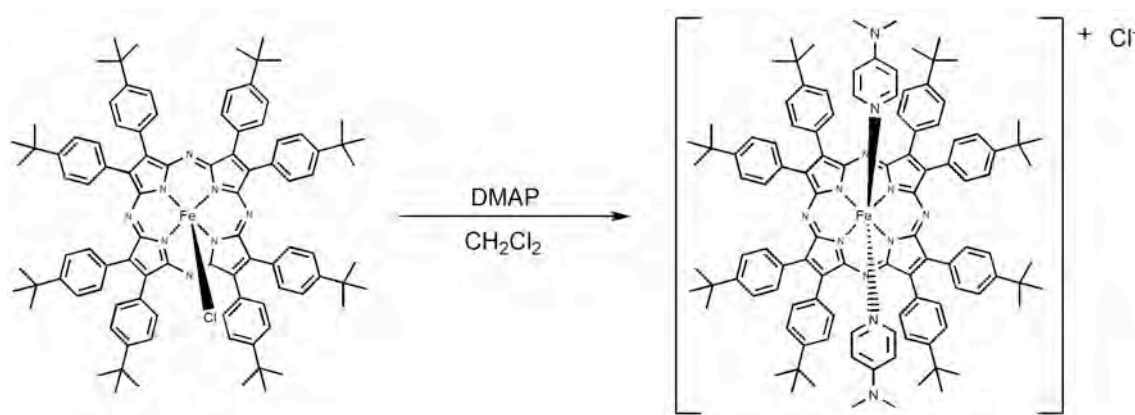
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  42.2 ( $\text{C}_\alpha$ )

Anal. calcd for  $\text{C}_{106}\text{H}_{121}\text{Cl}_3\text{FeN}_{12}([\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14})$  : C, 73.79; H, 7.07; N, 9.74%. found: C, 74.21; H, 6.64; N, 9.61%.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 373(6.22), 626(5.82)

## h. 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$ の合成

ポルフィラジン鉄(III)塩化物 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  (50.1 mg, 0.0343 mmol)をジクロロメタンに溶かした。ここに、2 当量の 4-ジメチルアミノピリジン(8.42 mg, 0.0689 mmol)を加え、反応液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これを少量のジクロロメタンに溶かし、ヘキサンを加えて再結晶させ、吸引濾過し、乾燥させることにより $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$ を得た。



収量 : 51.1 mg 収率 : 87.3 %

同定

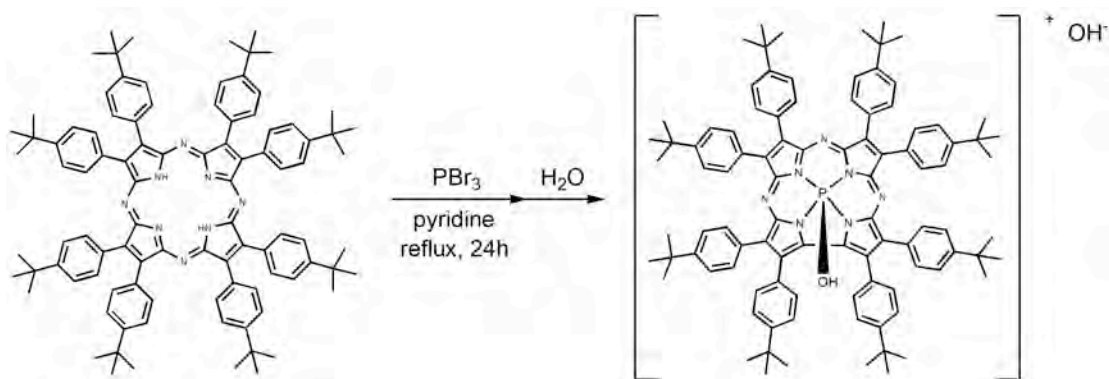
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  2.87 (16H, s, *o*-H), 7.42 (16H, s, *m*-H), 0.94 (72H, s, *t*Bu-H), 17.95 (br, coord- $\text{DMAP}_{\text{CH}_3}$ ), -0.96 (br, coord- $\text{DMAP}_{\text{CH}}$ )

Anal. calcd for  $\text{C}_{110.5}\text{H}_{125}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}([\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  : C, 75.93; H, 7.21; N, 9.62%. found: C, 76.14; H, 7.06; N, 9.35%.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 368(6.73), 538(2.85), 628(5.74)

i. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)コアラジンのリン(V)水酸化物[P(obpcz)(OH)]OH の合成

[P(obpcz)(OH)]OH は, Goldberg らの方法で合成した[13]。ポルフィラジン(H<sub>2</sub>obppz)(503 mg, 0.367 mmol)を 300 ml 二口ナス型フラスコに入れ, 少量のピリジン(約 7 ml)に溶かし, 窒素雰囲気下で還流を行った。ここに PBr<sub>3</sub>(12.5 g, 46.2 mmol)を滴下漏斗より滴下し, 24 時間加熱した。加熱終了後, すぐに水を加えて吸引濾過し, 得られた固体をクロロホルムに溶解させて自然濾過を行った。得られた濾液をエバポレーターにより濃縮し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)で精製した。これをエバポレーターで濃縮し, 真空乾燥させることにより, 目的とする化合物である [P(obpcz)(OH)]OH を得た。



収量 : 288 mg 収率 : 55.3 %

同定

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K) : δ 8.37 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.5Hz), 8.34 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.5Hz), 7.94 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.3Hz), 7.65 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.1Hz), 7.63 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.3Hz), 7.47 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.3Hz), 7.43 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.5Hz), 7.19 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.3Hz), 1.51 (18H, s), 1.50 (18H, s), 1.41 (18H, s), 1.38 (18H, s)

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) : δ 146.3 (C<sub>w</sub>), 145.0 (C<sub>w</sub>), 142.8 (C<sub>w</sub>), 126.4 (C<sub>a</sub>)

MALDI-TOF MS : *m/z* calcd, 1420.89 (C<sub>96</sub>H<sub>106</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>P), 1403.88 (C<sub>96</sub>H<sub>105</sub>N<sub>7</sub>OP);

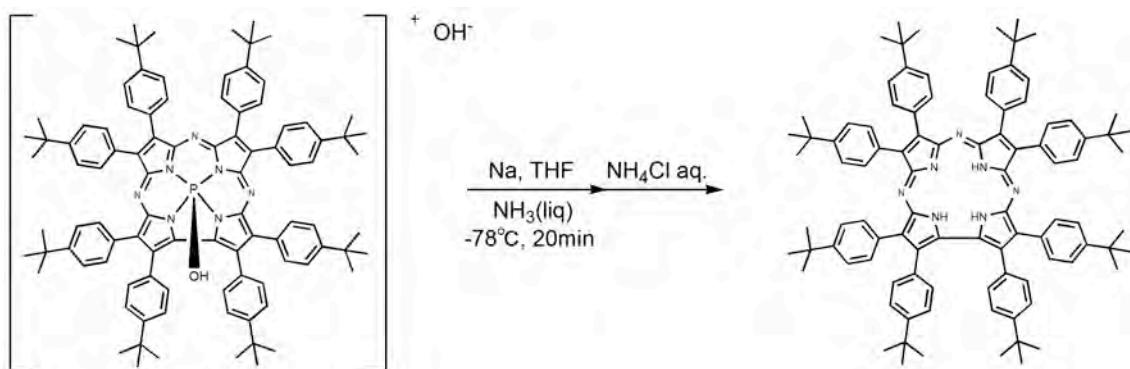
found, 1402.81 : calcd, 1428.83 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>106</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>P), 1411.82 (<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>105</sub>N<sub>7</sub>OP);

found, 1410.68

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) : λ<sub>max</sub> [nm] (ε × 10<sup>-4</sup>) ; 451(8.16), 641(4.76)

j. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)コロラジン(H<sub>3</sub>obpcz)の合成

H<sub>3</sub>obpcz は, Goldberg らの方法で合成した[13]。まず三ツロフラスコを用いて, 液体アンモニアを用意し, 金属ナトリウム(1.01 g)を加えた。ここにシリンジで, テトラヒドロフラン(90 ml)に溶かしたコロラジンのリン錯体[P(obpcz)(OH)]OH (504 mg, 0.355 mmol)溶液を加え, -78°Cで 20 分間攪拌した。反応終了後, 塩化アンモニウム水溶液(2.00 mol/l)を 100 ml 加え, 室温になるまで放置した。これを分液漏斗に入れ, クロロホルムを加えて水で洗浄し, 硫酸ナトリウムに通して脱水した後, ロータリーエバポレーターで濃縮した。さらに, これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:ヘキサン/1:1)で精製し, エバポレーターで濃縮後, ヘキサンを加えて再結晶させ, 乾燥させることにより H<sub>3</sub>obpcz を得た。



収量 : 232 mg 収率 : 48.1 %

同定

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) : δ 8.21 (4H, br s), 8.11 (4H, br s), 7.80 (4H, br s), 7.67 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.3Hz), 7.65 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.9Hz), 7.51 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.2Hz), 7.44 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.2Hz), 7.16 (4H, d, *J*<sub>H-H</sub> = 8.2Hz), 1.49 (18H, s), 1.48 (18H, s), 1.42 (18H, s), 1.34 (18H, s)  
MALDI-TOF MS : *m/z* calcd, 1358.92 (C<sub>96</sub>H<sub>107</sub>N<sub>7</sub>); found, 1358.84  
UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) : λ<sub>max</sub> [nm] (ε × 10<sup>-4</sup>) ; 465(8.58), 625(1.97), 686(3.94)  
IR (cm<sup>-1</sup>, KBr) : 3359, 2960, 2903, 2867, 2356, 1476, 1459, 1393, 1361, 1267, 1213, 1107, 982, 969, 836, 772, 739, 565

Anal. calcd for  $C_{96}H_{107}N_7$  : C,84.85; H,7.94; N,7.22%. found: C,84.35; H,7.59; N,7.08%.

k. 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタキス(4-*t*-ブチルフェニル)コロシアジンの鉄(III)錯体

[Fe(obpcz)] の合成

[Fe(obpcz)]は, Goldberg らの方法で合成した[13]。100 ml ナス型フラスコにコロシアジン(H<sub>3</sub>obpcz)(230 mg, 0.171 mmol)を入れ, ピリジン 6 ml を加えて溶解させた。ここに鉄(III)アセチルアセトナート Fe(acac)<sub>3</sub> (250 mg, 0.708 mmol)を加えた後, 窒素雰囲気下で 2 時間還流した。還流後, これを室温まで冷却し, 真空ポンプを 2 時間かけて溶媒を除去した。次にこれをジクロロメタンに溶解させて分液漏斗に入れ, 0.1 N に薄めた塩酸水溶液で洗浄した後, 硫酸ナトリウムに通して脱水させ, ロータリーエバポレーターで濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン : ヘキサン / 1 : 1, 後にヘキサンの量を減らし, メタノールを少量加えて極性をかけた)で精製した後, 再びエバポレーターで濃縮し, 真空乾燥させることにより, 目的の化合物である [Fe(obpcz)]を得た。



収量 : 210 mg 収率 : 87.1 %

同定

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

MALDI-TOF MS : m/z calcd, 1411.74 (C<sub>96</sub>H<sub>104</sub>FeN<sub>7</sub>); found, 1412.69 : calcd, 1419.69

(<sup>12</sup>C<sub>88</sub><sup>13</sup>C<sub>8</sub>H<sub>104</sub>FeN<sub>7</sub>); found, 1419.82

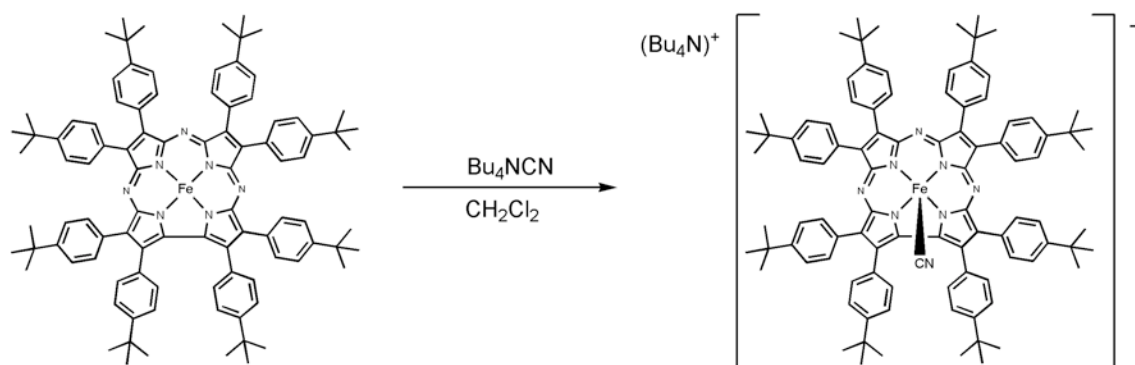
UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>max</sub> [nm] (ε × 10<sup>-4</sup>) ; 432(4.28), 609(1.07), 740(0.54)

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr) : 2962, 2903, 2867, 1720, 1609, 1475, 1458, 1393, 1362, 1268, 1200, 1161, 1106, 1015, 997, 869, 835, 760, 696, 667, 619, 609, 565

$$\text{EPR}(g_{\perp}, g_{\parallel}) = (4.00, 2.01)$$

## 1. 鉄(III)錯体 $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]$ の合成

コロラジン鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  (50.3 mg, 0.0356 mmol)をジクロロメタンに溶かした。ここに、1当量のテトラブチルアンモニウムシアニド( $\text{Bu}_4\text{NCN}$ )(28.8 mg, 0.107 mmol)を加え、反応液にヘキサンを加えてロータリーエバポレーターで濃縮することにより、再結晶化させた。これを吸引濾過し、乾燥させることにより $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]$ を得た。



収量 : 52.2 mg    収率 : 87.4 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  12.64 (4H, s), 11.08 (4H, s), 9.88 (4H, s), 8.50 (4H, br, s), 7.28 (4H, s), 2.85 (4H, br, s), -4.58 (4H, br, s)

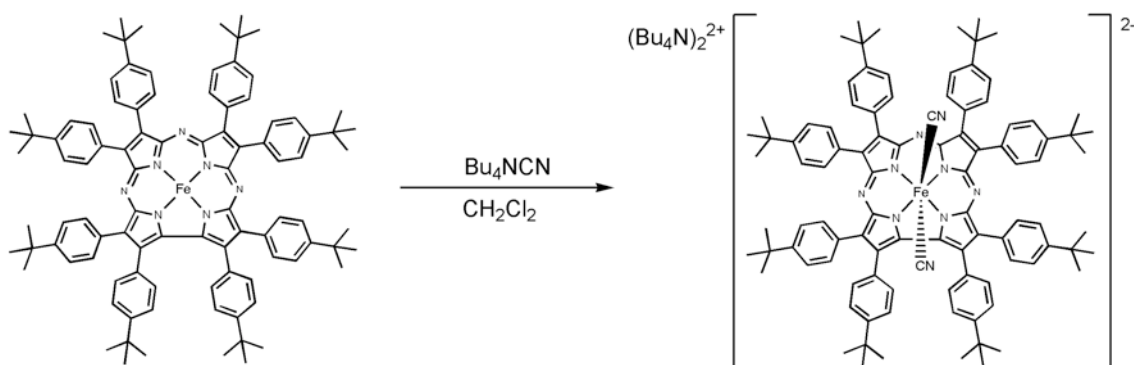
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  162 ( $\text{C}_\alpha$ ), 50.0 ( $\text{C}_\alpha$ ), -79.0 ( $\text{C}_\alpha$ ), -625 ( $\text{C}_\alpha$ )

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 437(4.69), 613(1.17), 749(0.72)



### m. 鉄(III)錯体 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ の合成

コロラジン鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  (50.2 mg, 0.0356 mmol)をジクロロメタンに溶かした。ここに、3 当量のテトラブチルアンモニウムシアニド( $\text{Bu}_4\text{NCN}$ )(28.8 mg, 0.107 mmol)を加え、反応液にヘキサンを加えてロータリーエバポレーターで濃縮することにより、再結晶化させた。これを吸引濾過し、乾燥させることにより  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]$ を得た。



収量 : 65.3 mg 収率 : 94.1 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  11.21 (4H, s), 9.39 (4H, s), 9.28 (4H, br, s), 6.51 (4H, br, s), 6.33 (4H, s), 6.07 (4H, s), 4.64 (4H, br, s), 1.70 (18H, s), 1.40 (18H, s), 1.28 (18H, s), 0.90 (18H, s), -7.00 (4H, br, s)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) :  $\delta$  163 ( $\text{C}_\alpha$ ), 105 ( $\text{C}_\beta$ ), 40.0 ( $\text{C}_\gamma$ ), -87.0 ( $\text{C}_\delta$ )

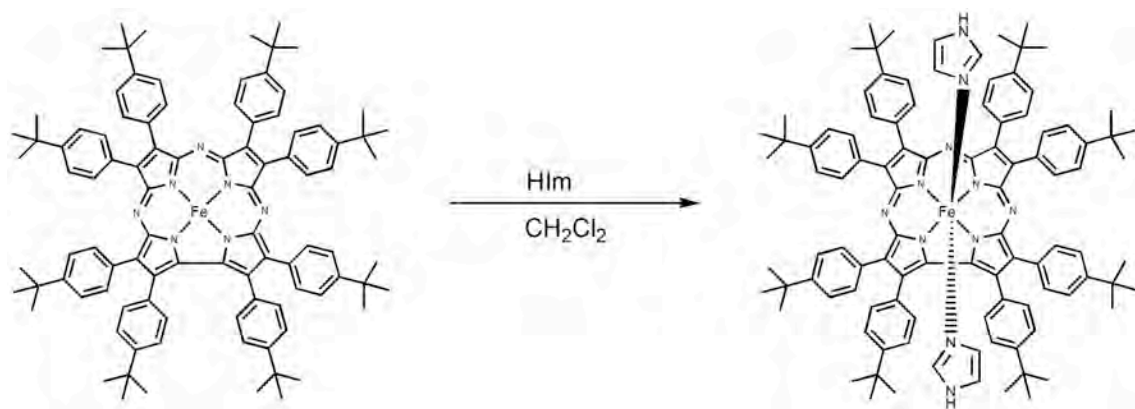
UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 477(5.54), 632(1.37), 764(0.33), 852(0.48)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) : 3383, 3031, 2961, 2904, 2872, 2192, 2169, 2151, 2102, 1717, 1606, 1558, 1528, 1517, 1461, 1379, 1362, 1343, 1268, 1199, 1170, 1105, 1016, 991, 867, 836, 752, 666, 618, 612, 566

EPR ( $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ ) = (2.44, 2.26, 1.89)

#### n. 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})_2]$ の合成

コロラジン鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  (50.2 mg, 0.0356 mmol)をジクロロメタンに溶かした。ここに、3 当量のイミダゾール(HIm)(7.31 mg, 0.107 mmol)を加え、反応液にヘキサンを加えてロータリーエバポレーターで濃縮することにより、再結晶化させた。これを吸引濾過し、乾燥させることにより $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})_2]$ を得た。



収量 : 47.3 mg    収率 : 86.0 %

同定

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 193 K) :  $\delta$  12.44 (4H, s), 10.29 (4H, s), 9.74 (4H, br, s), 5.68 (4H, s), 5.31 (4H, s), 1.60 (18H, s), 1.19 (18H, s), 1.08 (18H, s), 0.51 (18H, s), -11.56 (4H, br, s)

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 213 K) :  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-4}$ ) ; 451(5.75), 619(1.76), 745(0.38)

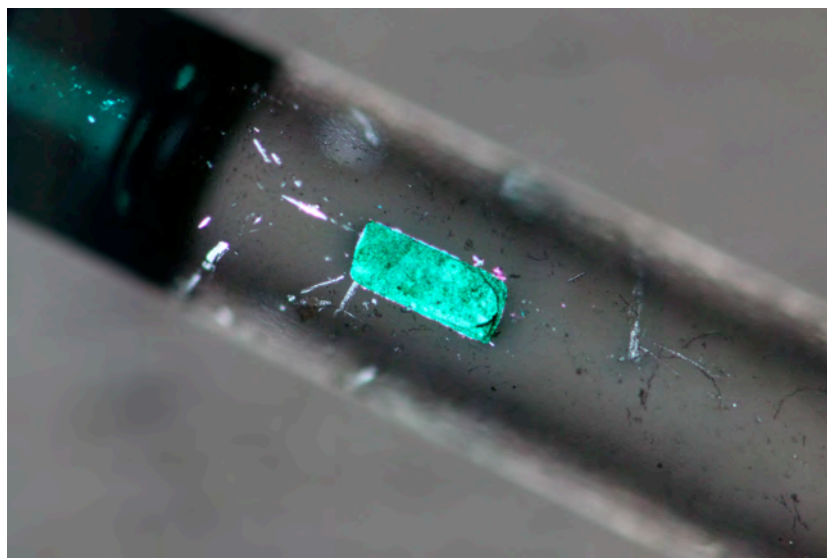
### 3-2. 単結晶作成

[Fe(obppz)L<sub>2</sub>]及び[Fe(obpcz)L<sub>2</sub>] (L = HIm, 1-MeIm, Py, DMAP, 4-CNPy, CN<sup>-</sup>, <sup>t</sup>BuNC)について、単結晶の作成を試みた。サンプル瓶(容量 10, 15, 20 ml)中で、有機溶媒に溶かした錯体の溶液を入れ、これに貧溶媒を重層させて室温で 2 週間～2 年 5 ヶ月間静置した。溶媒の組合せ[錯体を溶かした有機溶媒：貧溶媒]として、[ジクロロメタン：メタノール], [クロロホルム：メタノール], [トルエン：メタノール], [ベンゼン：メタノール], [ジクロロメタン：ヘキサン], [クロロホルム：ヘキサン], [トルエン：ヘキサン], [ベンゼン：ヘキサン], [クロロホルム：ベンゼン], [クロロホルム：トルエン]を試みた。ほとんどの場合、単結晶は得られなかったが、次の [Fe(obppz)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>] 及び [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]の場合に単結晶が得られた。

[Fe(obppz)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>] [クロロホルム：トルエン]の組合せで室温静置 2 週間後に緑青色の単結晶が得られた。この単結晶は風解性が非常に強く、溶液から取り出すとすぐに黒く変色し、ひび割れを生じた。そこで、溶液から取り出してすぐに、流動パラフィン中に保存しようとしたが、結晶が粉々になった。また、溶媒を入れたガラスキャピラリー管の中に封入した場合は、1 分程度で結晶が茶色から黒色に変色し、結晶にはひびが入り、失透して単結晶の状態を保てないことが判明した。Figure 3 はキャピラリー封入を試みた時の、封入直後の結晶の写真である。結局、4-c-vii で述べるように、結晶を溶液から取り出し、直ちに 90 K の窒素ガスの中に入れることにより、単結晶を保たせることに成功し、X 線回折の測定を行った。結晶を吸引ろ過後、デシケータで乾燥したものについて元素分析を行った所、以下の組成で一致した。Anal. Calcd for C<sub>113</sub>H<sub>130</sub>FeN<sub>10</sub>([Fe(obppz)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>): C, 80.59; H, 7.78; N, 8.32%. found : C, 80.48; H, 7.83; N, 8.19%.

[Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)] [ジクロロメタン：メタノール]の組合せで、冷蔵庫(6 °C)で静置し、2 年 5 ヶ月かけてようやく褐色の単結晶が得られた。しかし、析出した結晶は少

なく,  $0.200 \times 0.180 \times 0.010$  mm の大きさのものが一番大きく, あとはこれより小さい結晶が数個であったため, 元素分析の測定を行うことができなかったが, 得られた結晶について, 150 K で X 線回折の測定を行った(Figure 4)。



**Figure 3.** Single crystal of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  in glass capillary tubing.



**Figure 4.** Single crystals of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ .

### 3-3. 測定

元素分析は Yanako CHN corder MT-6 及び ThermoFinnigan FLASH EA1112 CHNS-O Analyzer を用いて行った。

赤外吸収スペクトルは, Jasco FT/IR-350 及び日本分光 MFT-2000 顕微フーリエ変換赤外分光光度計を用いて KBr 錠剤法により測定した。分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$ , 積算回数は 64 回で行った。

UV-Vis スペクトルは, 島津 UV-3100 分光光度計を用いて測定した。測定容器には, 光路長 1 cm の蓋付き石英セルを用いた。

低温 UV-Vis スペクトルは, ユニソク低温保持装置 CoolSpec UV USP203-A を搭載した島津 MultiSpec-1500 分光光度計を用いて行った。

$^1\text{H}$  NMR 及び  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは, JEOL LA 400, 及び JEOL ECS-500SS 核磁気共鳴装置を用い, 溶媒として用いた  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  に含まれる微量の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  によるピークを基準とした。化学シフトの値は  $^1\text{H}$  シグナルと  $^{13}\text{C}$  シグナルについて, それぞれ  $\delta = 5.32\text{ ppm}$  と  $52.3\text{ ppm}$  とした。

EPR スペクトルは, Bruker E500 分光計を用い, オックスフォード・インスツルメンツ社の, ヘリウム低温保持装置で 15 K に温度制御しながら測定した。

Mössbauer スペクトルは, MDU-1200 ファンクション ジェネレーター, DFG-1200 ドライブユニット, MVT-100 ベロシティートランスデューサから成る Wissel Mössbauer 分光計を用いて行った。

磁化率の温度依存の測定は, カンタムデザイン社の MPMS-7 SQUID 磁束計, 及び MPMS-XL を用い, 0.5 T の磁場の下, 2.0 – 300 K または 4.5 – 300 K の温度範囲で行った。全てのデータについて, Pascal 定数及び構造補正因子による反磁性補正を行った [49]。有効磁気モーメントは以下の式より計算した。

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}$$

溶液中の  $[\text{Fe}(\text{obpcz})\text{L}]^*$  の有効磁気モーメント ( $\mu_1^{\text{eff}}$ ) は, 中間スピン状態  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obpcz})](\mu_2^{\text{eff}} = 3.87 \mu_{\text{B}})$  をリファレンスとし, EVANS 法により求めた[50]。その有効磁気モーメントは, 以下の式より求めた[51]。この式において,  $\Delta\nu_1$  は  $[\text{Fe}(\text{obpcz})\text{L}]^*$  の入った溶液の化学シフトと, 入っていない化学シフトの差で,  $\Delta\nu_2$  は  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  の入った溶液の化学シフトと, 入っていない化学シフトの差である。

$$\mu_1^{\text{eff}} = (\Delta\nu_1 / \Delta\nu_2)^{1/2} \mu_2^{\text{eff}}$$

MALDI TOF-mass スペクトルは, Bruker Daltonics Autoflex-T1 を用いて行った。

$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{tBuNC})_2]$  の単結晶 X 線回折測定は, 日本サーマルエンジニアリング社の低温ガス吹付装置 DX-CS190LD を装備した Bruker APEX 三軸型単結晶自動 X 線回折装置を用いた。単結晶を母液から取り出した後, ガラスキャピラリーに接着させ, 直ちに  $-183^\circ\text{C}$  の窒素気流にさらして冷却して測定を行った。X 線源は, グラファイトで単色化した  $\text{Mo-K}\alpha$  線 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , 管電圧 50 kV, 管電流 40 mA) を用いた。

$[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  の単結晶 X 線回折測定は, X 線源として  $\text{Mo-K}\alpha$  線 ( $\lambda = 0.71075 \text{ \AA}$ , 管電圧 45 kV, 管電流 55 mA) を用いたリガク R-Axis VII 単結晶自動 X 線回折装置により 150 K で行った。

直接法により初期位相を決定した後, 差フーリエ合成によって残りの非水素原子の位置を決定し, 異方性温度因子を置いた。水素原子は, 炭素 - 水素間の距離が理想位置になるように置き, 固定して等方性温度因子のパラメーターを与えた。精密化は完全マトリックス最小二乗法 ( $wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ) により行った。

## 4. 結果と考察

### a. ポルフィラジン配位子

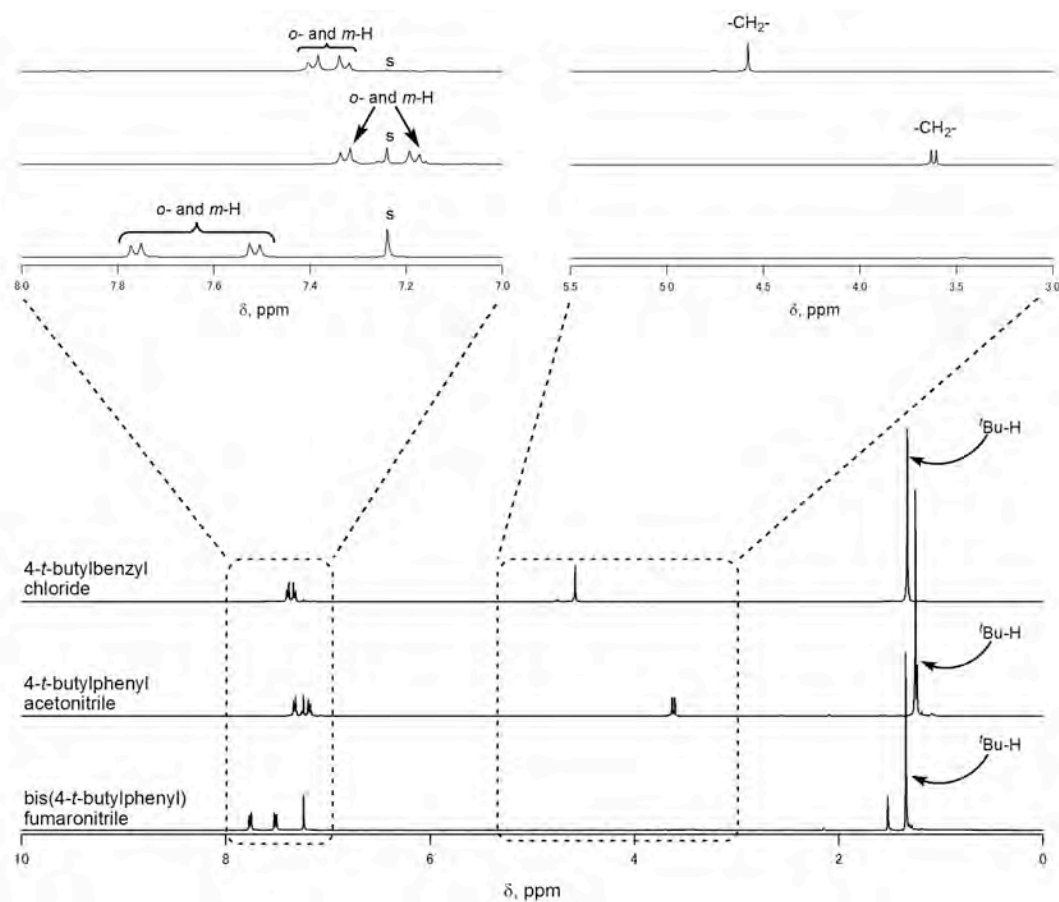
ポルフィラジン(H<sub>2</sub>obppz)の原料である 4-*t*-ブチルベンジルクロリドに、<sup>13</sup>C-enrich の K<sup>13</sup>CN を反応させることにより、ニトリル炭素を <sup>13</sup>C-enrich した 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルを合成し、これを用いることによってビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルを合成した。これらの化合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを Figure 5 に示した。まず、4-*t*-ブチルベンジルクロリドと 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルについて比較した。どちらのスペクトルからも、*o*-H, *m*-H, <sup>t</sup>Bu-H そしてメチレン-H 由来のシグナルを観測した。しかし、4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルのスペクトルは、メチレン基のプロトンを示すシグナルが 2 本に割れていた。この原因は、隣接する <sup>13</sup>C-enrich したニトリル炭素とのカップリングによるものであり、目的のアセトニトリル誘導体が合成できていることを示す一つの証拠である。次に、4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルとビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルのスペクトルについて比較した。どちらの化合物においても *o*-H, *m*-H, <sup>t</sup>Bu-H を示すシグナルを観測した。注目すべき点は、4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルのスペクトルと比較して、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルのスペクトルにはメチレン-H に由来するシグナルが消失している。これは、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルが生成することにより、4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルに存在していたメチレン水素が消失したということに起因する。

Figure 6 より、合成した 4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルの <sup>13</sup>C NMR スペクトルについて、デカップリングをして測定した場合、およそ 118 ppm に 1 本のシグナルを観測した。これは、<sup>13</sup>C-enrich されたニトリル炭素に由来するシグナルであると考えた。ここで、デカップリングをせずに同様の測定を行うと、3 本に割れて現われた。これは、メチレン水素とのカップリングによるものであり、このピークしか現れていないこと

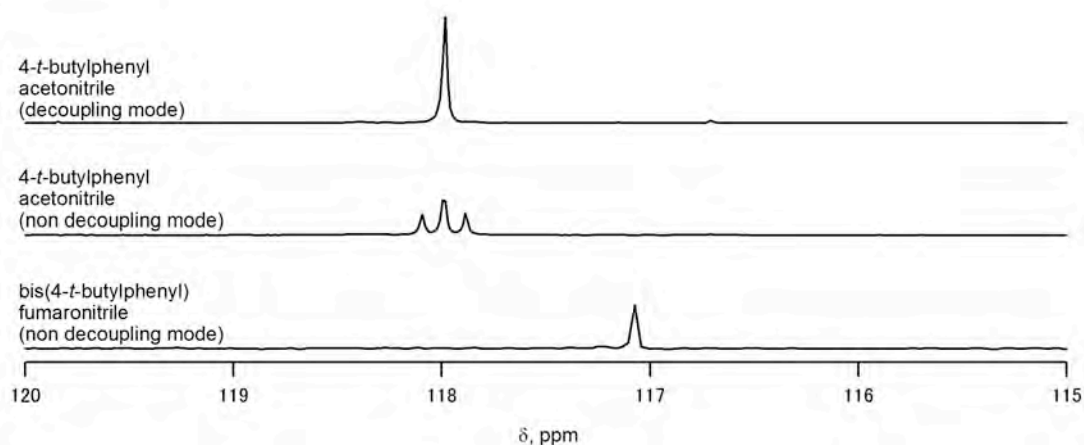
から、目的とするアセトニトリル誘導体が合成できたものと判断した。次に、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルのスペクトルについて考察する。4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルの場合と同様にデカップリングをせずに測定を行った所、117 ppm の位置にフマロニトリルの  $^{13}\text{C}$ -enrich された、ニトリル炭素に由来する 1 本のシグナルを確認した。このシグナルは、デカップリングせずに測定したのにも拘わらず 1 本のシグナルとして現れたことから、4-*t*-ブチルフェニルアセトニトリルの場合とは異なりメチレン水素が消失し、目的とするフマロニトリル誘導体が合成されたためであると考えられる。

Figure 7 に、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルの IR スペクトルを示した。3070–3049  $\text{cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{CH})_{(\text{benzene})}$ , 2957–2865  $\text{cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{CH})_{(t\text{-butyl})}$ , 2222  $\text{cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1679  $\text{cm}^{-1}$  に  $\delta(\text{trans-diene})$ , 1607, 及び 1509  $\text{cm}^{-1}$  にベンゼン骨格の振動, 1266, 及び 1202  $\text{cm}^{-1}$  に *t*-ブチル基の骨格振動に起因する吸収を観測することができ、フマロニトリル誘導体について主要な吸収体の存在を確認した。よって IR スペクトルも、目的の化合物が合成されたことを支持している。また、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フマロニトリルの元素分析の結果も、その組成式と一致していることから、これらの化合物が合成できていると判断できる。

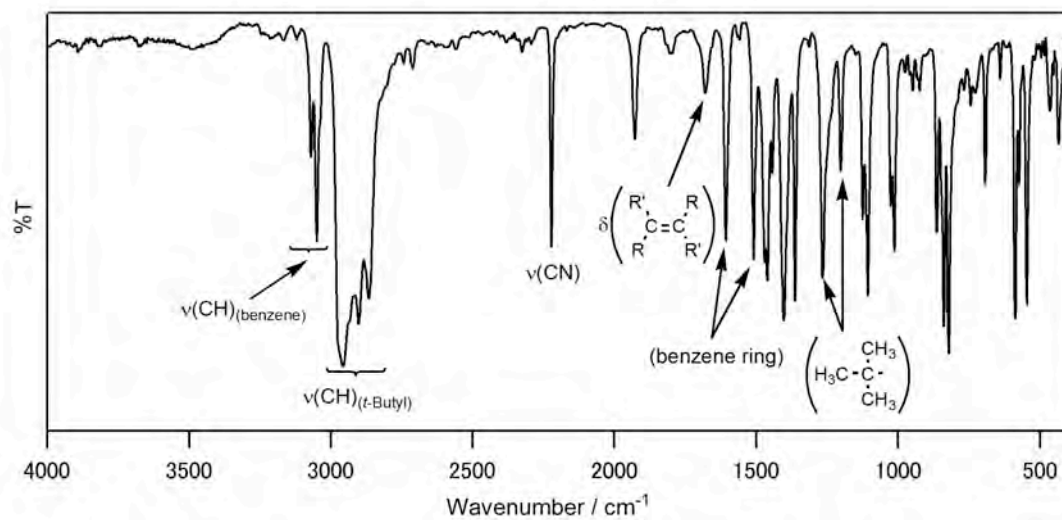




**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of 4-*t*-butylbenzylchloride, 4-*t*-butylphenylacetonitrile and bis(4-*t*-butylphenyl)fumaronitrile in  $\text{CDCl}_3$  at 298 K [52].



**Figure 6.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of 4-*t*-butylphenylacetonitrile and bis(4-*t*-butylphenyl)fumaronitrile in  $\text{CDCl}_3$  at 298 K [52].



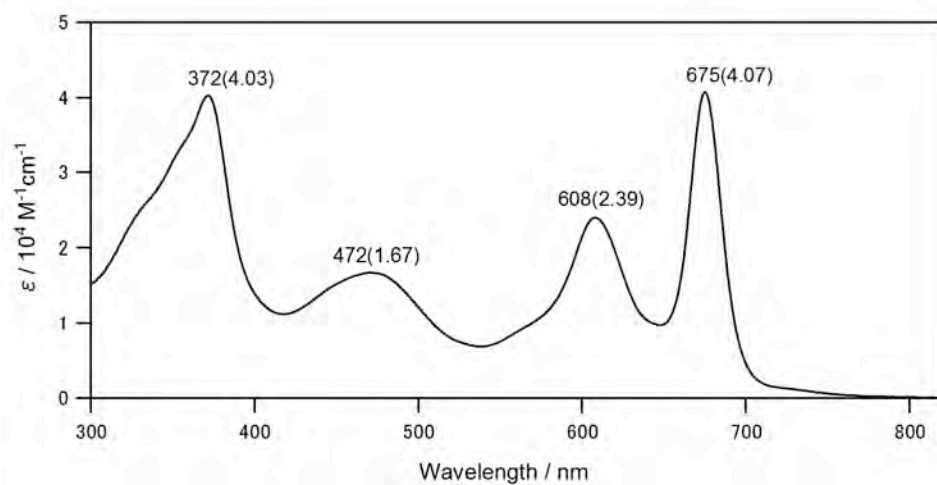
**Figure 7.** IR spectrum of bis(4-*t*-butylphenyl) fumaronitrile in KBr pellets.

H<sub>2</sub>obppz の UV-vis 吸収スペクトルは、4 本の特徴的な吸収であることを確認した (Figure 8)。このスペクトルは、Nie らによって報告された 2,3,7,8,12,13-ヘキサキス (4-*t*-ブチルフェニル)ポルフィラジンと非常に良く似ており、その文献に基づいて 608 nm と 675 nm の吸収を Q バンド、372 nm の吸収を Soret バンド、472 nm の吸収を n- $\pi^*$  遷移と帰属した[53]。

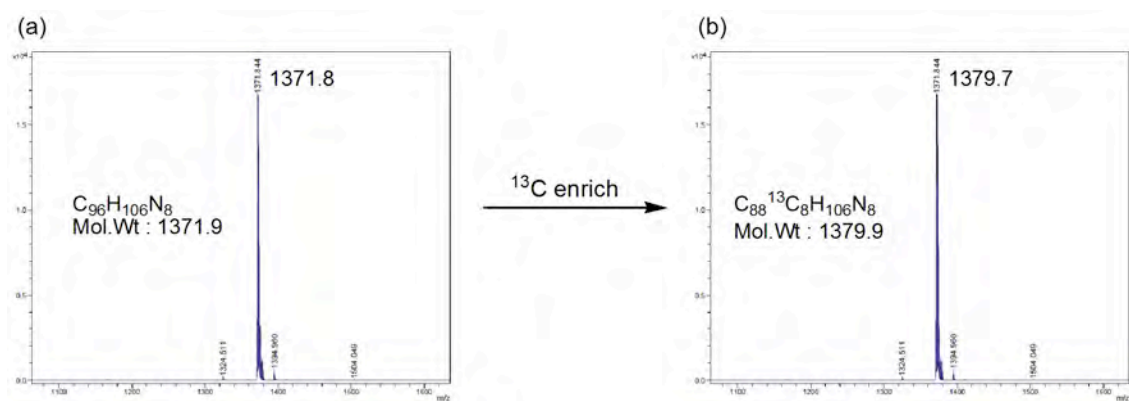
Figure 9 より、この化合物の TOF-mass スペクトルは、分子量に相当するシグナルが現われた。また、<sup>13</sup>C-enrich されたフマロニトリルより合成した H<sub>2</sub>obppz は、ピロール $\alpha$  位が <sup>13</sup>C に enrich されるため、分子量が 8 増加する。実際に <sup>13</sup>C-enrich された H<sub>2</sub>obppz の TOF-mass スペクトルは、<sup>13</sup>C-enrich されていないものと比較して分子量が 8 増加していることを確認した。

Figure 10 より H<sub>2</sub>obppz の IR スペクトルは、3000~2700 cm<sup>-1</sup> の範囲において末端の置換基に由来する C-H 伸縮振動、1609 及び 1482 cm<sup>-1</sup> にベンゼン骨格の振動、1268, 及び 1199 cm<sup>-1</sup> に *t*-ブチル基の骨格振動に起因される吸収を示した。構造が複雑であるため、伸縮振動や変角振動の吸収体が多数存在し、明確な帰属をすることは困難であるが、注目すべき点として、マクロ環 inner の N-H 伸縮振動に起因される吸収を 3427 cm<sup>-1</sup> に示した。これは、フリーなポルフィラジンに特有な吸収体である。

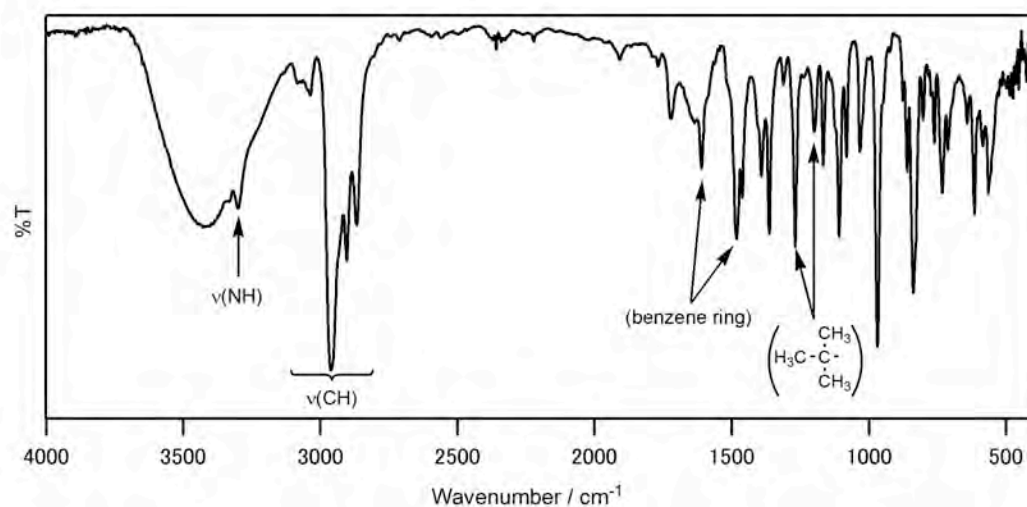
また、H<sub>2</sub>obppz の元素分析の結果は、CH<sub>3</sub>OH を付加物として一致した。以上の結果に基づいて、ポルフィラジン(H<sub>2</sub>obppz)が合成できているものと判断した。



**Figure 8.** UV-Vis spectrum of H<sub>2</sub>obppz in CHCl<sub>3</sub>.



**Figure 9.** MALDI TOF-mass spectra of (a) H<sub>2</sub>obppz and (b) <sup>13</sup>C-enriched H<sub>2</sub>obppz [52].



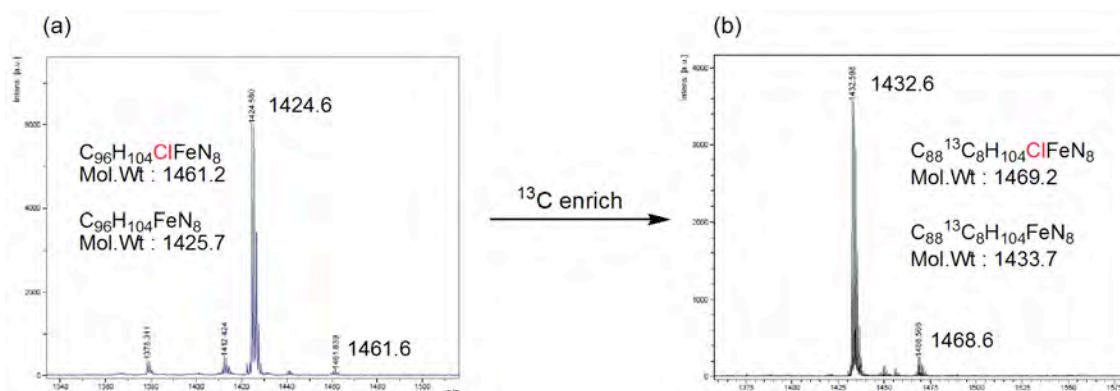
**Figure 10.** IR spectrum of H<sub>2</sub>obppz in KBr pellet.

## b. ポルフィラジン鉄錯体

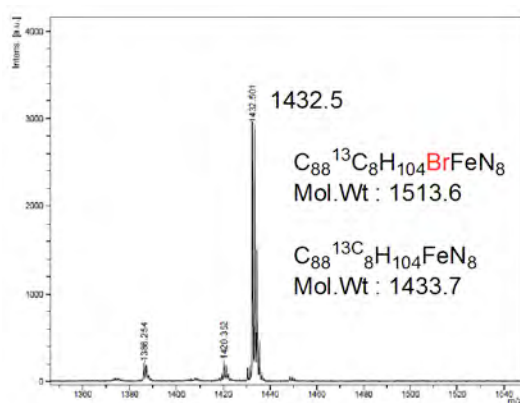
### i. TOF-mass スペクトル及び元素分析

Figures 11～13 に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )の TOF-mass スペクトルを示す。全ての鉄錯体において,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  の分子量に対応するピークではなく,  $[\text{Fe}(\text{obppz})]^+$ に相当するピークが観測された。これは, TOF-mass スペクトル測定の際, 軸配位子  $\text{X}$  が脱離したものと推測される。 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ の場合(Figure 11)は, 軸位に塩化物イオンが配位した $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ に対応するピークが, 強度は弱いが確認できた。しかし $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}]$ 及び $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$ については確認することができなかった。この原因として, 臭化物イオンやヨウ化物イオンは, 塩化物イオンと比較して配位力が弱いため, 測定時に完全に脱離してしまうためであると考えられる。ピロール C<sub>4</sub>位を<sup>13</sup>C-enrich した錯体 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )についても同様の結果が得られた。

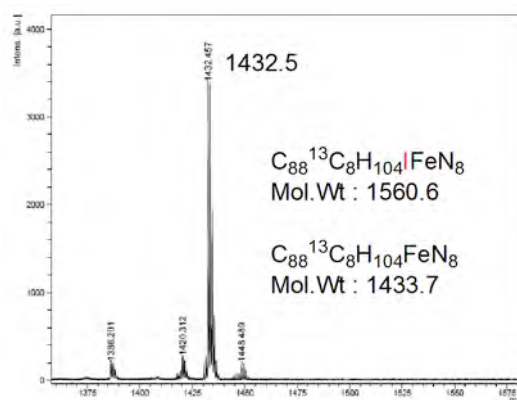
$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$  については, 元素分析の結果から $(\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl} \cdot 0.5 \text{ hexane})$ ,  $([\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{ hexane})$ ,  $([\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2)$ の組成式と一致することを確認した。



**Figure 11.** MALDI TOF-mass spectra of (a)[Fe(obppz)Cl] and (b) $^{13}C$ -enriched [Fe(obppz)Cl] [52].



**Figure 12.** MALDI TOF-mass spectra of  $^{13}C$ -enriched [Fe(obppz)Br] [52].



**Figure 13.** MALDI TOF-mass spectra of  $^{13}C$ -enriched [Fe(obppz)I] [52].

## ii. UV-Vis スペクトル

Figure 14 に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) の UV-Vis スペクトルを示す。電子遷移の帰属は, Stuzhin らによって報告されたエネルギー準位図に基づいて行った Figure 15(中央)[21]。310, 460, 570 nm 付近の吸収は, それぞれポルフィラジン配位子の  $\text{a}_{2\text{u}} \rightarrow \text{e}_g$ ,  $\text{a}_{2\text{u}} \rightarrow \text{d}_{z^2}$ ,  $\text{a}_{1\text{u}} \rightarrow \text{e}_g$  遷移に対応しており, 720 nm 付近の吸収は, ポルフィラジン配位子の  $\text{a}_{2\text{u}}$  から金属の  $\text{d}$  軌道への CT 遷移と考えられる。この CT 遷移は, 軸配位子を  $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  と置き換えるに伴い, 長波長側へと順にシフトしていくことが分かった。これは, 配位能力の強い軸配位子から弱い軸配位子へと置き換えていくことで,  $\text{d}_{xz}$  軌道と  $\text{d}_{yz}$  軌道が安定化するため, 電子遷移エネルギーが減少したためであると考えられる。

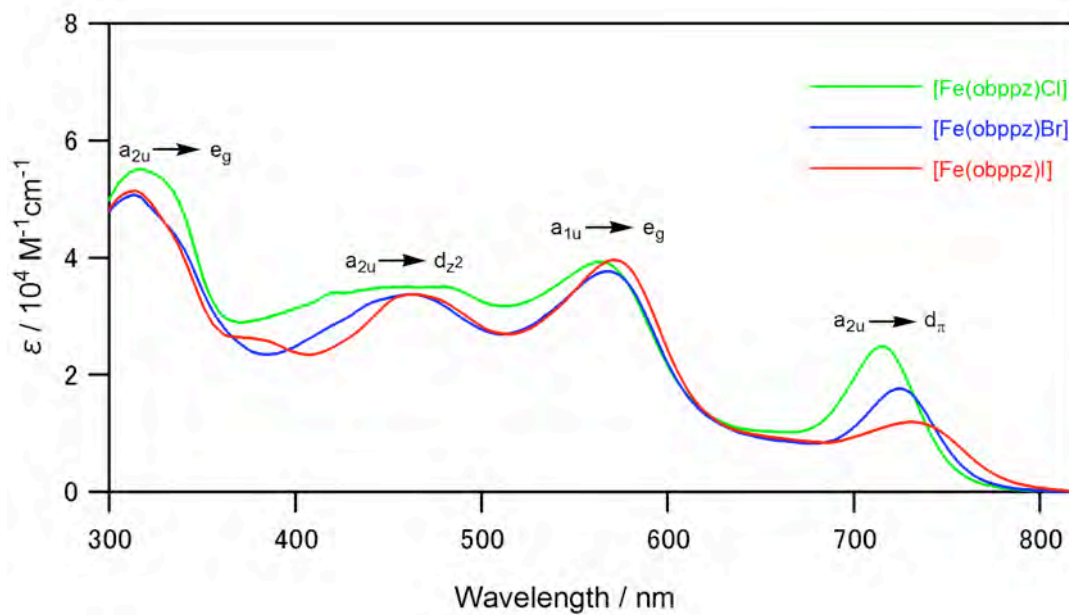
$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  のジクロロメタン溶液中でテトラブチルアンモニウムシアニド ( $\text{Bu}_4\text{NCN}$ ), または *t*-ブチルイソシアニド( $^t\text{BuNC}$ )を加えると, スペクトルに大きな変化が見られた(Figure 16)。さらに, トルエン中でも同様の操作を行い, 測定すると,  $^t\text{BuNC}$  を加えたものはジクロロメタンを溶媒として測定した時と比較して変化しなかったのに対し,  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加えた場合は, 異なるスペクトルの挙動を示した(Figure 17)。これらのスペクトルの大きな変化は, 5 配位の  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) とは全く異なるものであり,  $\text{CN}^-$  及び  $^t\text{BuNC}$  が軸配位して,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^*$  及び  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]^*$  が生成していると考えられる。さらに, シアン化物イオンを加えた場合は, 溶媒の違いによっても異なる性質となることが考えられる。

同様に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  のジクロロメタン溶液にイミダゾール(HIm), または 4-シアノピリジン(4-CNPy)をそれぞれ加えて室温で測定した。その結果は, Figure 18 のようになり, HIm を加えた時は大きなスペクトル変化が現われたのに対し, 4-CNPy を加えた時はほとんどスペクトルに変化は見られなかった。この原因として, 配位能力の強い HIm は, 室温でも鉄ポルフィラジン錯体に配位するのにに対し, 配位能力の弱い 4-CNPy

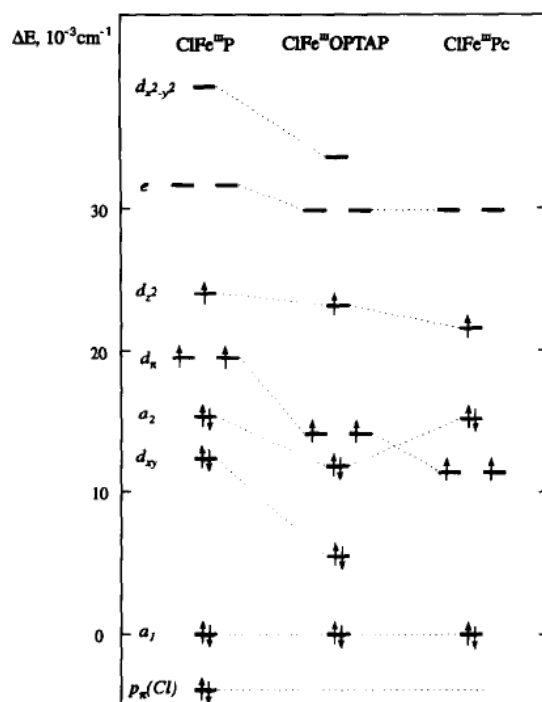
では、室温では鉄ポルフィラジン錯体に配位しないことが考えられる。Figure 19 に  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  のジクロロメタン溶液に 4-CNPY を加えた時の写真を示す。室温で 4-CNPY を加えただけでは、溶液は赤紫色でほとんど色の変化が見られないのに対し、液体窒素で溶液の温度を下げると、淡青色となり明らかに色の変化が起こっている。そこで、これらの錯体について、低温(193 K)で UV-Vis スペクトルの測定を行った。その結果、4-CNPY を加えたスペクトルに大きな変化が見られ、HIm を加えた時の錯体のスペクトルと非常によく似た挙動を示した(Figure 20)。つまり 193 K では、配位力の弱い 4-CNPY でさえもポルフィラジン鉄の軸位に配位し、錯体の構造が  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  から  $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPY})_2]^+$  へと変化するためであると考えられる。

そこで、軸配位子の配位能力の違いがスペクトルに影響を及ぼすものなのかを調べるため、4-CNPY よりも配位能力の強い 1-メチルイミダゾール(1-MeIm)と 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を、 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  のジクロロメタン溶液にそれぞれ加えて室温で UV-Vis スペクトル測定を行った(Figure 21)。どちらのスペクトルも、HIm を加えた時と同様に大きく変化することから、室温でもポルフィラジン鉄の軸位に配位しているものと考えられる。

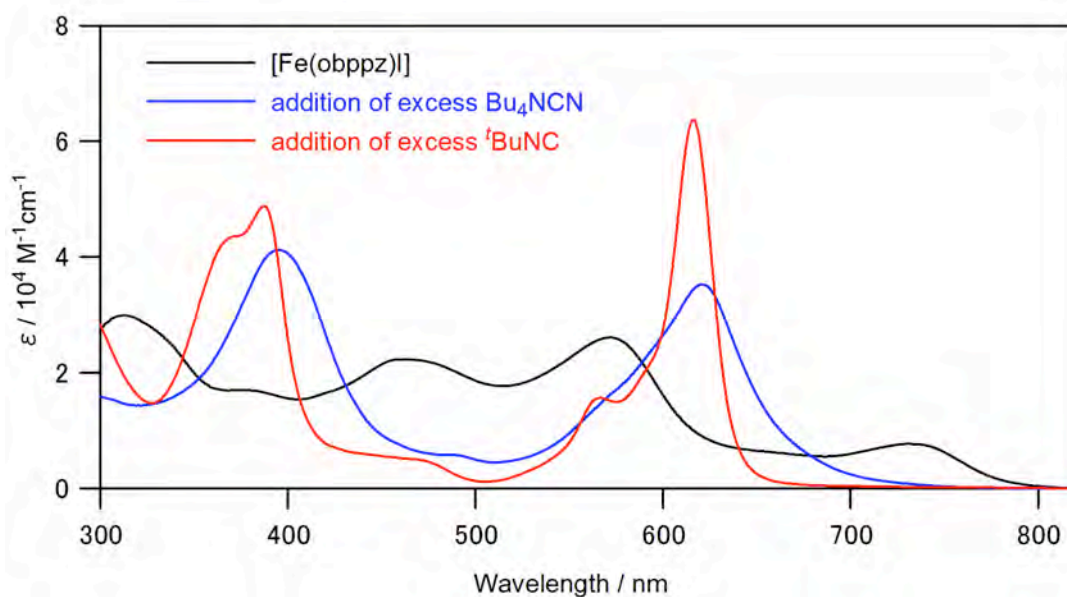




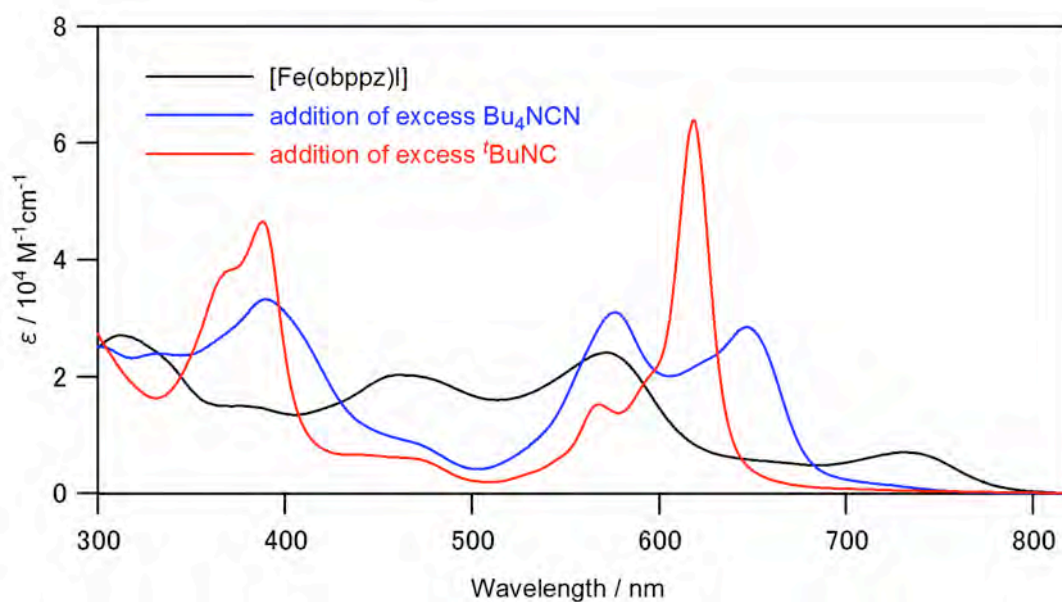
**Figure 14.** UV-Vis spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at R.T.



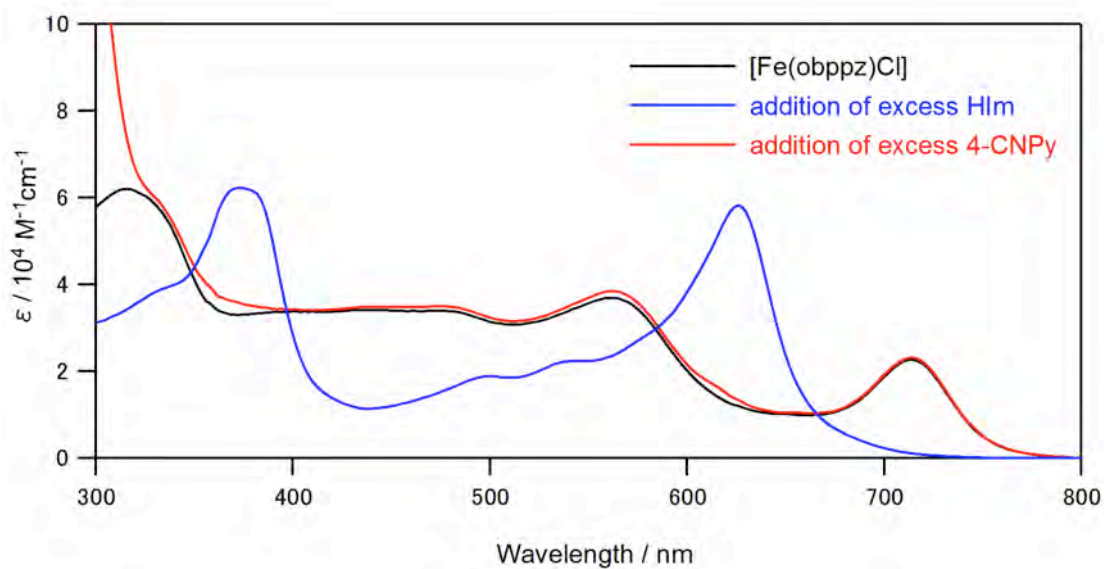
**Figure 15.** Schematical diagram of the HOMO, LUMO and d-orbitals of  $[\text{ClFe}^{\text{III}}\text{OPTAP}]$  (OPTAP = octaphenyltetraazaporphyrin),  $[\text{ClFe}^{\text{III}}\text{Pc}]$  (Pc = phthalocyanine),  $[\text{ClFe}^{\text{III}}\text{P}]$  (P = porphyrin) ( $S = 3/2$ ) [21].



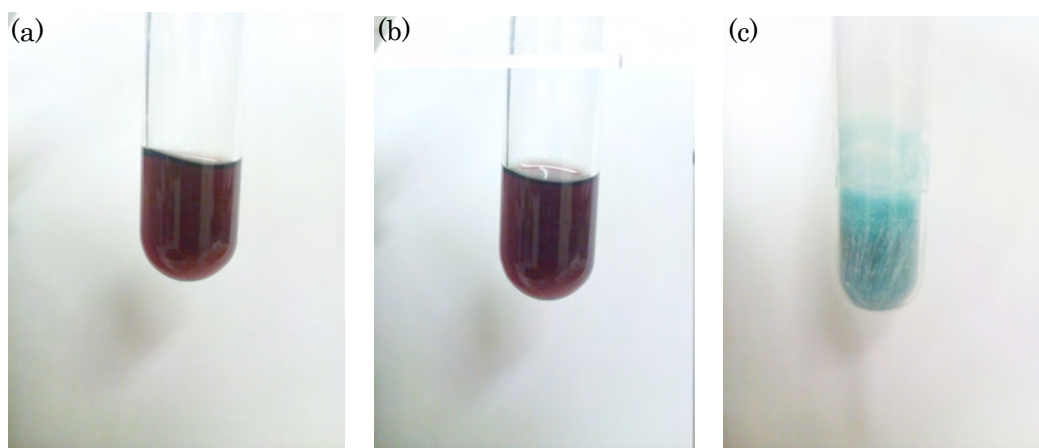
**Figure 16.** UV-Vis spectra of [Fe(obppz)I] measured after the addition of excess amount of Bu<sub>4</sub>NCN or <sup>t</sup>BuNC in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at R.T [54].



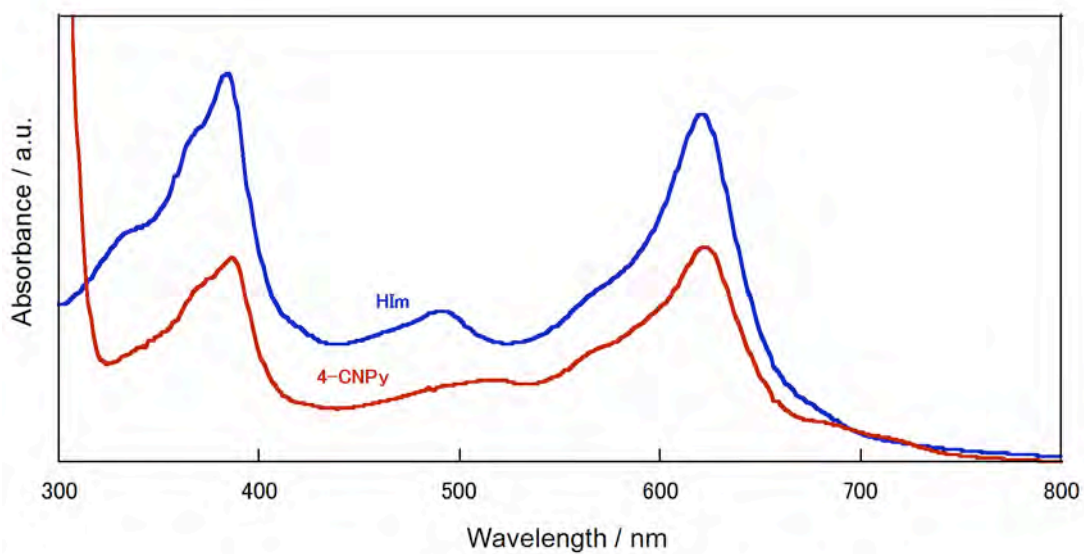
**Figure 17.** UV-Vis spectra of [Fe(obppz)I] measured after the addition of excess amount of Bu<sub>4</sub>NCN or <sup>t</sup>BuNC in toluene at R.T [54].



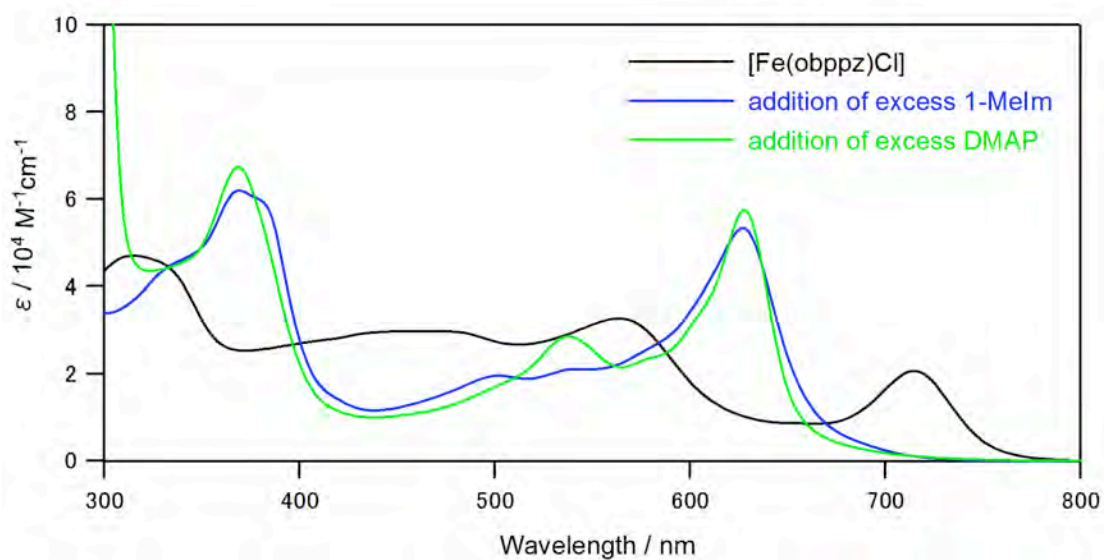
**Figure 18.** UV-Vis Spectra of [Fe(obppz)Cl] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at R.T. (a) addition of HIm (blue) (b) addition of 4-CNPy (red).



**Figure 19.** Colors of (a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of [Fe(obppz)Cl] at R.T., (b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of [Fe(obppz)Cl] with excess amount of 4-CNPy at R.T., and (c) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of [Fe(obppz)Cl] with excess amount of 4-CNPy at liquid nitrogen temperature.



**Figure 20.** UV-Vis Spectra of [Fe(obppz)Cl] with (a)HIm(blue) (b)4-CNPy(red) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 193 K.



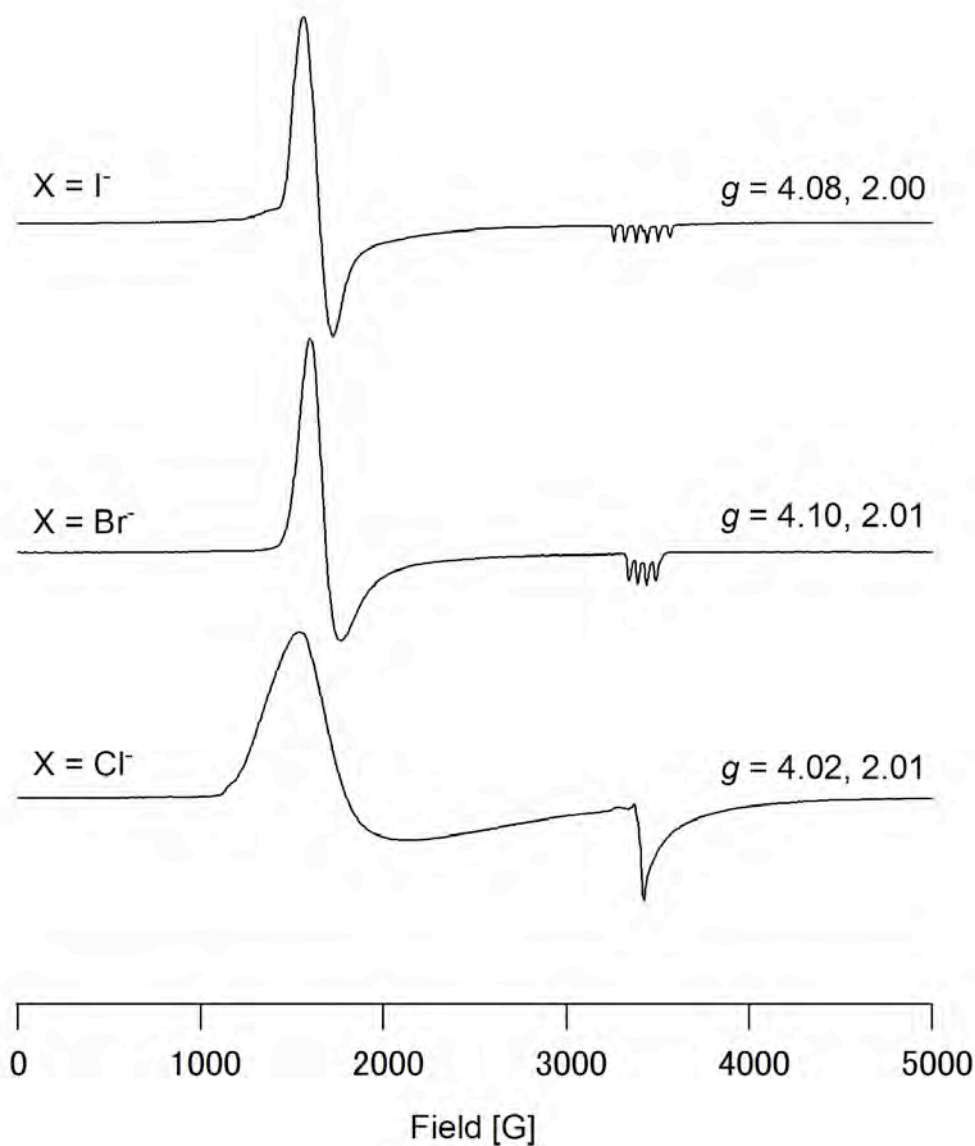
**Figure 21.** UV-Vis spectra of [Fe(obppz)Cl] measured after the addition of excess amount of ligands such as 1-Melm, and DMAP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at R.T.

### iii. EPR スペクトル

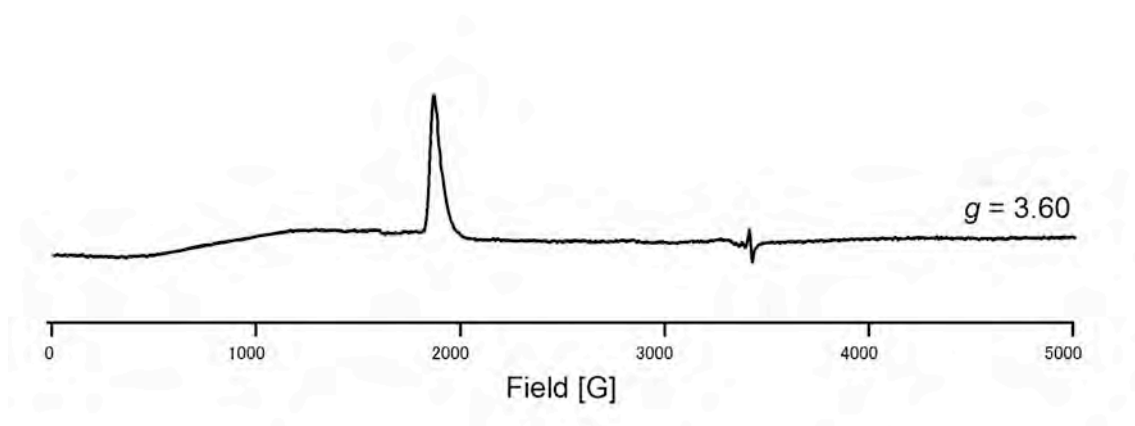
鉄(III)ポルフィリンのスピンの状態は、EPR 分光法により直接同定することができる。鉄(III)ポルフィリンやそれらの類縁体は、 $D_{4h}$  或いは  $C_{4v}$  対称であり、結晶場理論に基づいた理論的考察により、高スピン鉄(III)錯体では  $g_{\perp} = 6.0$ , 及び  $g_{\parallel} = 2.0$  に吸収を示すアキシシャル型のスペクトルを示すこと、中間スピン鉄(III)錯体では  $g_{\perp} = 4.0$ , および  $g_{\parallel} = 2.0$  に吸収をもつアキシシャル型のスペクトルを示すことが知られている [55]。Figure 22 に、4.2 K の氷結トルエン中において測定した  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}$ ) の EPR スペクトルを示した。全ての錯体において、 $g_{\perp} = 4.0$ ,  $g_{\parallel} = 2.0$  でアキシシャル型のスペクトルを示したことから、これらの錯体の電子状態は、鉄(III)の中間スピン状態 ( $S = 3/2$ ) であることが分かった。 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}]$  と  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  においては、 $\text{Br}^{-}$  と  $\text{I}^{-}$  の核スピンのそれぞれ  $I = 3/2$  と  $I = 5/2$  であることから、 $g_{\parallel}$  シグナルの超微細分裂がそれぞれ 4 本と 6 本明瞭に示された。つまりこのことは、 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の軸配位子が、臭化物イオンとヨウ化物イオンにそれぞれ置き換わっていることを意味している。

一方、 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  のジクロロメタン溶液中に  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加えると  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]$  が得られ、その EPR スペクトルパターンは大きく変化し、大きい  $g_{\text{max}}$  型 ( $g = 3.60$ ) を示した (Figure 23)。つまり、ジクロロメタン溶液中において、シアン化物イオンが配位した鉄錯体は、鉄(III)の低スピン錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{-}$  ( $S = 1/2$ ) であることを示している。ここで、その錯体の電子状態について考えた。鉄(III)低スピン錯体には、 $d_{\perp}$  型 ( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  と  $d_{xy}$  型 ( $d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$  があることを序論で述べた。この電子状態の違いは、EPR スペクトルパターンで見分けることが可能である。EPR スペクトルが大きい  $g_{\text{max}}$  型またはロンビック型を示すのであれば、 $d_{\perp}$  型、アキシシャル型を示すのであれば  $d_{xy}$  型であると帰属できる [5]。よって、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{-}$  の電子配置は  $d_{\perp}$  型 ( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  であることが分かった。

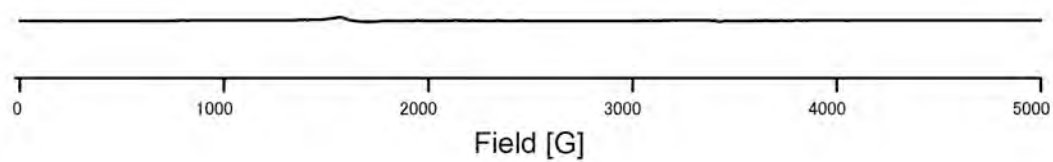
同様に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  のジクロロメタン溶液中に  ${}^t\text{BuNC}$  を加えることによって  $[\text{Fe}(\text{obppz})({}^t\text{BuNC})_2]$  が得られ, その EPR スペクトルを測定したところ, サイレントとなった(Figure 24)。この結果から,  ${}^t\text{BuNC}$  が鉄ポルフィラジン錯体の軸位に配位することで, 鉄(II)に還元されたものと考えられる。



**Figure 22.** EPR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$ ) in frozen toluene at 4.2 K [52].



**Figure 23.** EPR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 4.2 K [52].



**Figure 24.** EPR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$  in frozen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 4.2 K [54].

#### iv. $^1\text{H}$ NMR スペクトル

Figure 25 に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )(298 K)の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。その NMR スペクトルは  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ ,  $t\text{-Bu-H}$  に起因する 3 つのシグナルを示す。2 つの芳香族シグナルは, 5 – 12 ppm の間に観測された。高磁場側に現れるシグナルはブロードである。従って, そのブロードシグナルは,  $\sigma\text{-H}$  の緩和時間が, 錯体の常磁性中心に近いことが原因で,  $m\text{-H}$  の緩和時間よりも短いと予想され,  $\sigma\text{-H}$  と帰属した。これら  $\sigma\text{-H}$  及び  $m\text{-H}$  シグナルは, 両方とも 193 K でさえも 1 本のシグナルとして与えることから, ポルフィラジン環のピロール  $\text{C}_\beta$  原子に結合した 4- $t$ -ブチルフェニル基の回転速度は,  $^1\text{H}$  NMR タイムスケールの観点から速いことを示している。 $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$  や  $[\text{Fe}(\text{OETPP})\text{Cl}]$  (OETPP = オクタエチルテトラフェニルポルフィリン) のようなメソ位に置換基を持つ鉄(III)ポルフィリンは,  $^1\text{H}$  NMR タイムスケールの観点から, フェニル基の回転速度は遅く, 298 K でさえも 2 本のシグナルを与えることから, ポルフィラジンの回転性質は, ポルフィリンとは異なるものであることが分かる [56]。 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )の回転速度は, 末端の  $t$ -ブチル基があるために早いとも考えられる。しかし, Stuzhin らの報告した  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OPTAP})\text{Br}]$  (OPTAP = オクタフェニルテトラアザポルフィリン)もまた,  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , 及び  $p\text{-H}$  シグナルが 1 本のシグナルを与えている [21]。よって, ポルフィラジンの回転速度は, ポルフィリンよりも早いと言えることができる。

$^1\text{H}$  NMR 化学シフトは, 錯体のスピン状態を決定する上で重要なツールとなる [5]。鉄(III)ポルフィリン錯体の場合において, メソ位の炭素にある  $\pi$  スピンは,  $\sigma\text{-H}$  及び  $p\text{-H}$  シグナルを高磁場シフト,  $m\text{-H}$  シグナルを低磁場シフトさせる。典型的な例として,  $[\text{Fe}(\text{TPP})(t\text{-BuNC})_2]^+$  は  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$  電子基底状態をとることである [57]。この錯体のメソ位の炭素原子は, ラッフル型ポルフィリン骨格における半閉殻  $d_{xy}$  と閉殻  $a_{2u}$  の間の相互作用が原因で, 大きい  $\pi$  スピン密度を持つ [6, 5]。 $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ ,  $p\text{-H}$  の化学シフトは



0.8, 14.1, 3.1 ppm である[57]。

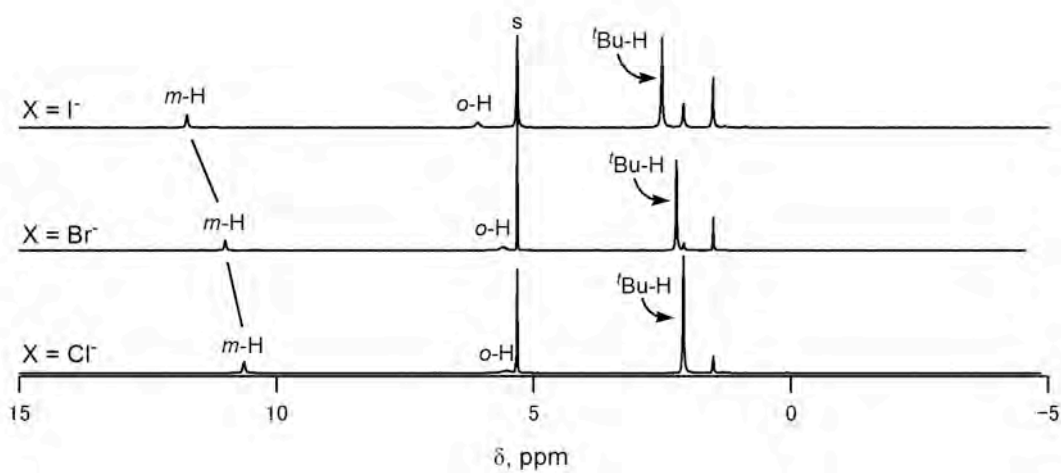
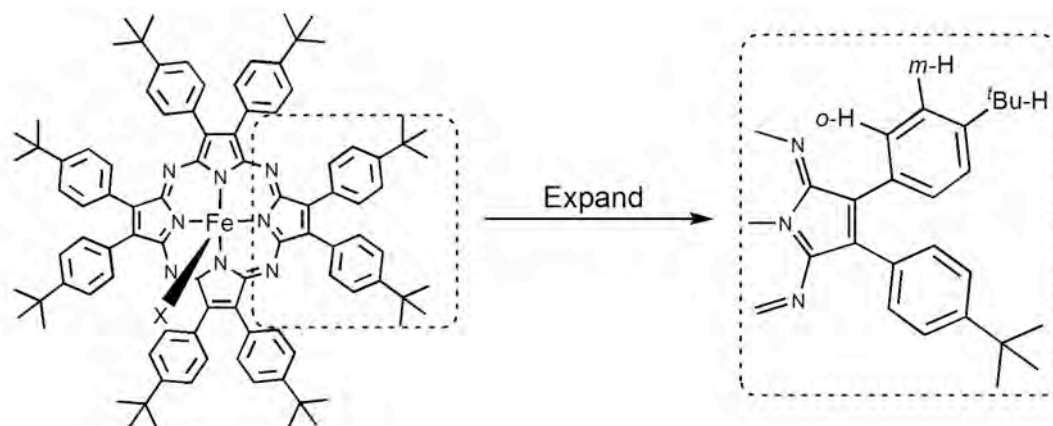
Table 2 のデータより,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) の  $\sigma\text{-H}$  と  $m\text{-H}$  シグナルは, それぞれ高磁場と低磁場にシフトしていることを示し, そのことからピロール  $\text{C}_\beta$  原子に大きなスピン密度が存在することを強く示している。それらのシグナルは 298 K で 5.5 – 6.1 ppm と 10.6 – 11.7 ppm にそれぞれ現れた。それに対して,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  は  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中,  $\sigma\text{-H}$  及び  $m\text{-H}$  シグナルを, それぞれ 1.7 ppm と 7.1 ppm に与えた(Figure 26)。これらの化学シフト値の大きな違いは,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) と  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  は異なるスピン状態であることを強く示している。

$[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$  は,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中でも  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , 及び  $^t\text{Bu-H}$  シグナルをそれぞれ 7.6, 8.6, そして 1.5 ppm, 即ち反磁性領域に与えた。つまり,  $^t\text{BuNC}$  がポルフィラジンの軸位に配位すると,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中でも  $\text{Fe(II)}$  として存在していることを示している。そこで,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  の toluene- $d_8$  溶液に  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  と  $^t\text{BuNC}$  をそれぞれ加えて測定した所, Figure 27 のようになった。 $^t\text{BuNC}$  を加えた場合, そのスペクトルの  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , 及び  $^t\text{Bu-H}$  シグナルは, 7.6, 8.6, そして 1.5 ppm に現れ, 加えて EPR シグナルがサイレントであったことから,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中と同様に  $\text{Fe(II)}$  であることを示している。それに対して  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加えたとき, そのスペクトルの  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , 及び  $^t\text{Bu-H}$  シグナルは, 7.6, 8.5, そして 1.4 ppm に現れた。即ち, CN 錯体は toluene- $d_8$  溶液中では  $\text{Fe(II)}$  であることを示している。

Figures 28-30 は, 横軸に温度の逆数, 縦軸に化学シフトとした Curie プロットのデータである。そのデータにおいて, 4 つの錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) 及び  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  全てにおいて良い直線が得られた。その直線における,  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , そして  $^t\text{Bu-H}$  に関する縦軸の切片の値は, それぞれ 8.2 – 11.4, 6.9 – 9.4, そして 1.4 – 2.7 ppm であった。それは, 反磁性  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  の化学シフト値, 即ち  $\sigma\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ , そして  $^t\text{Bu-H}$  についてそれぞれ, 8.46, 7.57, そして 2.51 ppm と密接に拘わっている。ま

たその結果は,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )及び $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  が単一のスピン状態であることを示している。

Figure 31-33 は,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に HIm, 1-MeIm, DMAP をそれぞれ加えることで得た  $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。これらの *o*-H, *m*-H, そして  $^t\text{Bu}$ -H シグナルは, 298 K でそれぞれ 2.2 – 2.9, 7.4 – 7.5, そして 0.9 ppm に現れた。得られた化学シフトの値は,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中で測定した  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の値と非常に近いことから,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  と同じスピン状態であると予測され,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(1\text{-MeIm})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]^+$  であると考えるのが合理的である。これらの化学シフトのデータを Table 3 に示す。*m*-H,  $^t\text{Bu}$ -H シグナルから求めた Curie プロットのデータは, 良い直線性を示した(Figure 34, 35)。その結果はこれら 3 つの錯体のスピン状態が単一であることを示している。しかし,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に, 4-CNPy を加えることで得た Curie プロットのデータは, 明らかに大きく曲がっていた(Figure 36, 37)。温度可変により大きくシフトしたその化学シフトは, 錯体のスピン状態に変化が生じていることを指し示す。

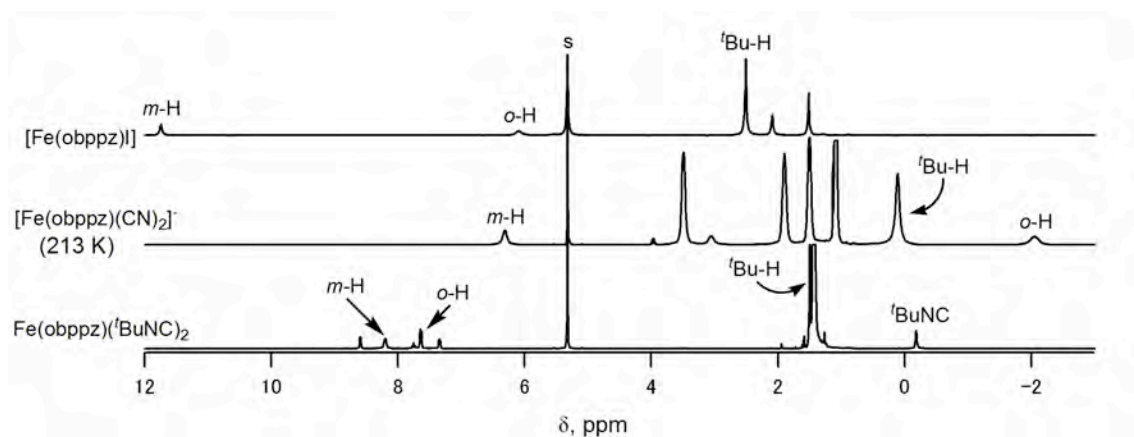


**Figure 25.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K [52].

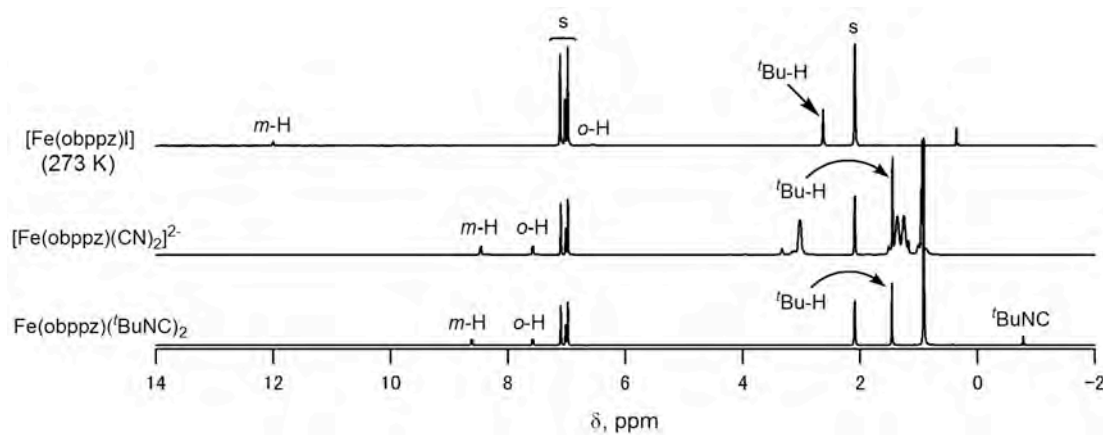
**Table 2.**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}](\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-)$  and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  [54].

T(K)	Chemical shifts ( $\delta$ , ppm)											
	$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$			$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}]$			$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$			$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$		
	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<sup><i>t</i></sup> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<sup><i>t</i></sup> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<sup><i>t</i></sup> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<sup><i>t</i></sup> Bu
313	5.76	10.53	2.08	5.76	10.85	2.21	6.20	11.53	2.46	×	7.21	0.94
298	5.54	10.63	2.09	5.61	11.00	2.23	6.10	11.74	2.51	-1.73 <sup>*</sup>	7.10	0.81
273	5.16	10.82	2.10	5.32	11.28	2.27	5.93	12.13	2.59	×	6.96	0.69
253	4.76	11.00	2.10	5.06	11.54	2.31	5.72	12.53	2.67	×	6.82	0.56
233	4.32	11.23	2.11	4.80	11.87	2.36	5.48	13.01	2.77	-1.03	6.60	0.34
223	4.08	11.39	2.12	4.67	12.10	2.40	5.32	13.32	2.84	-1.60	6.44	0.21
213	4.03	11.52	2.15	4.53	12.32	2.46	5.32	13.62	2.92	-2.04	6.31	0.11
193	×	11.94	2.22	4.26	12.86	2.59	×	×	×	-3.53	5.96	-0.16
173	×	×	×	×	×	×	×	×	×	-5.31	5.50	-0.49

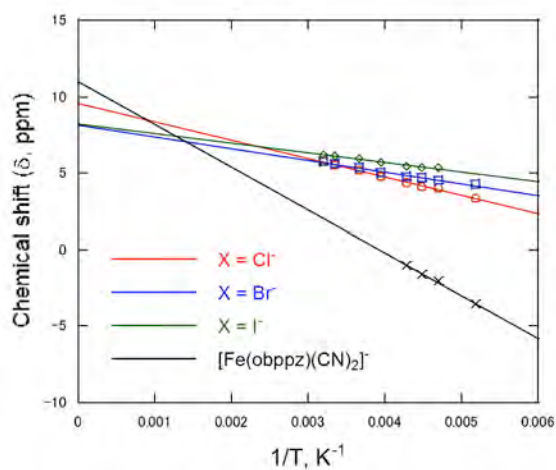
\*Extrapolated value from the data at low temperature.



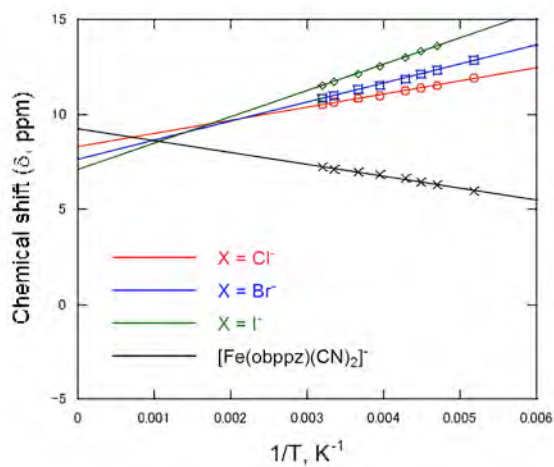
**Figure 26.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$ , and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K [54].



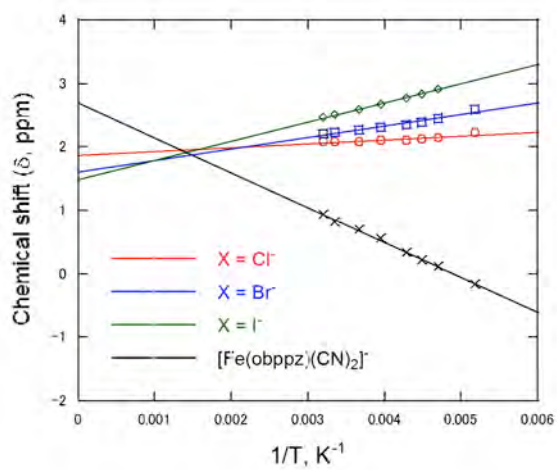
**Figure 27.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$ , and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$  in toluene- $d_8$  at 298 K [54].



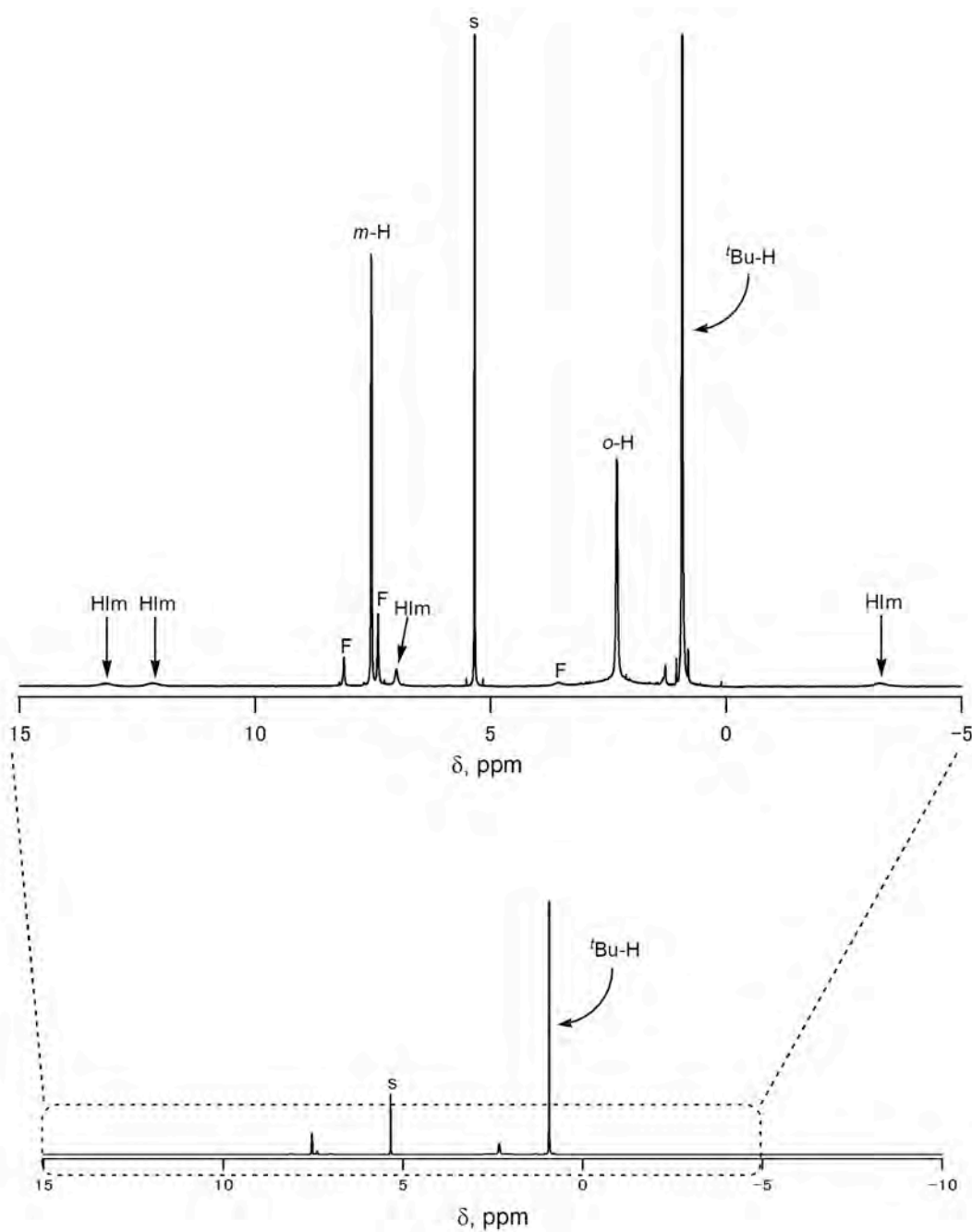
**Figure 28.** Curie plots of the  $o\text{-H}$  signals in  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  [52].



**Figure 29.** Curie plots of the *m*-H signals in [Fe(obppz)X] (X = Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup>) and [Fe(obppz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> [52].

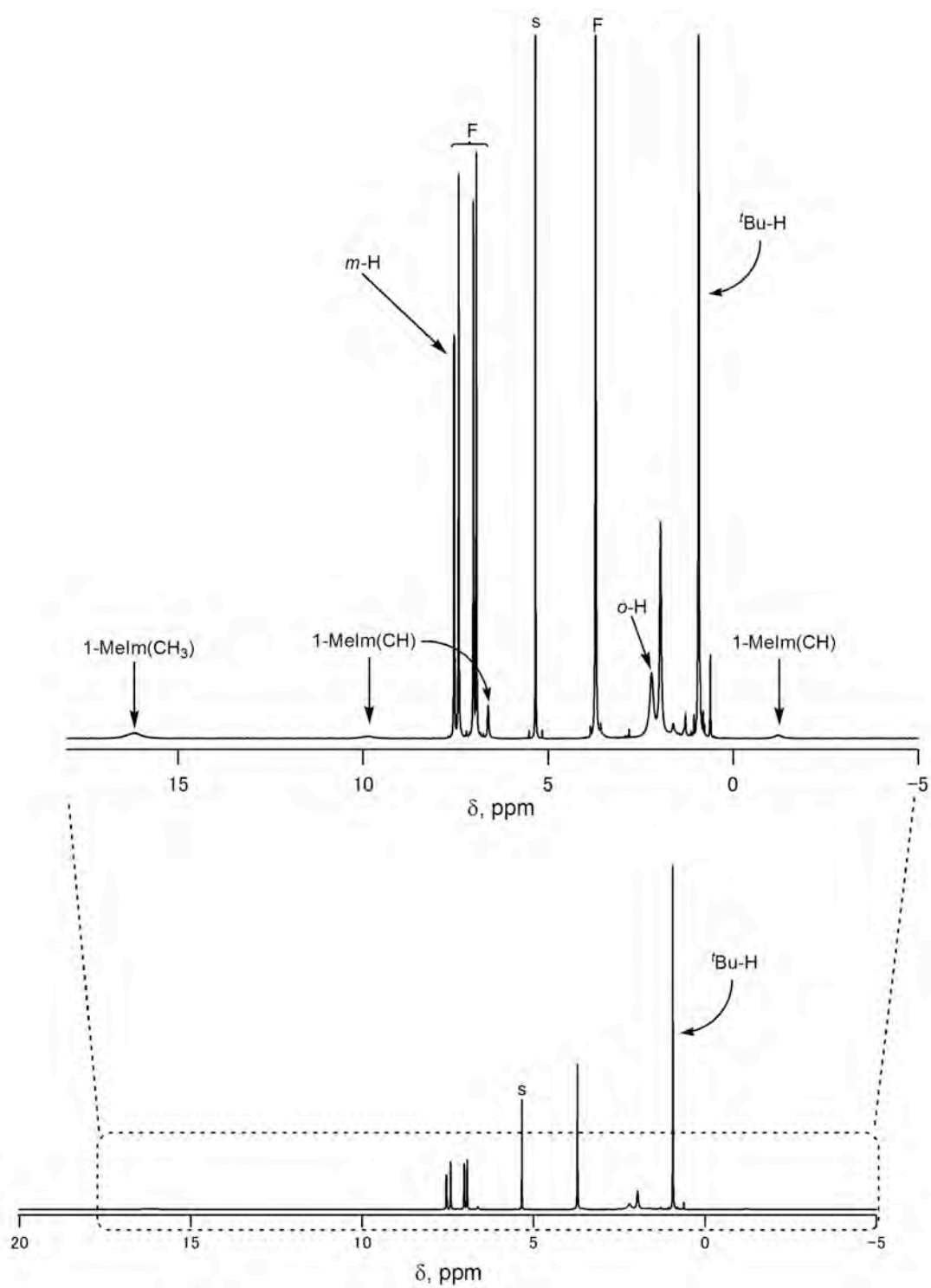


**Figure 30.** Curie plots of the *t*Bu-H signals in [Fe(obppz)X] (X = Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup>) and [Fe(obppz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> [52].



**Figure 31.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  measured after the addition of excess

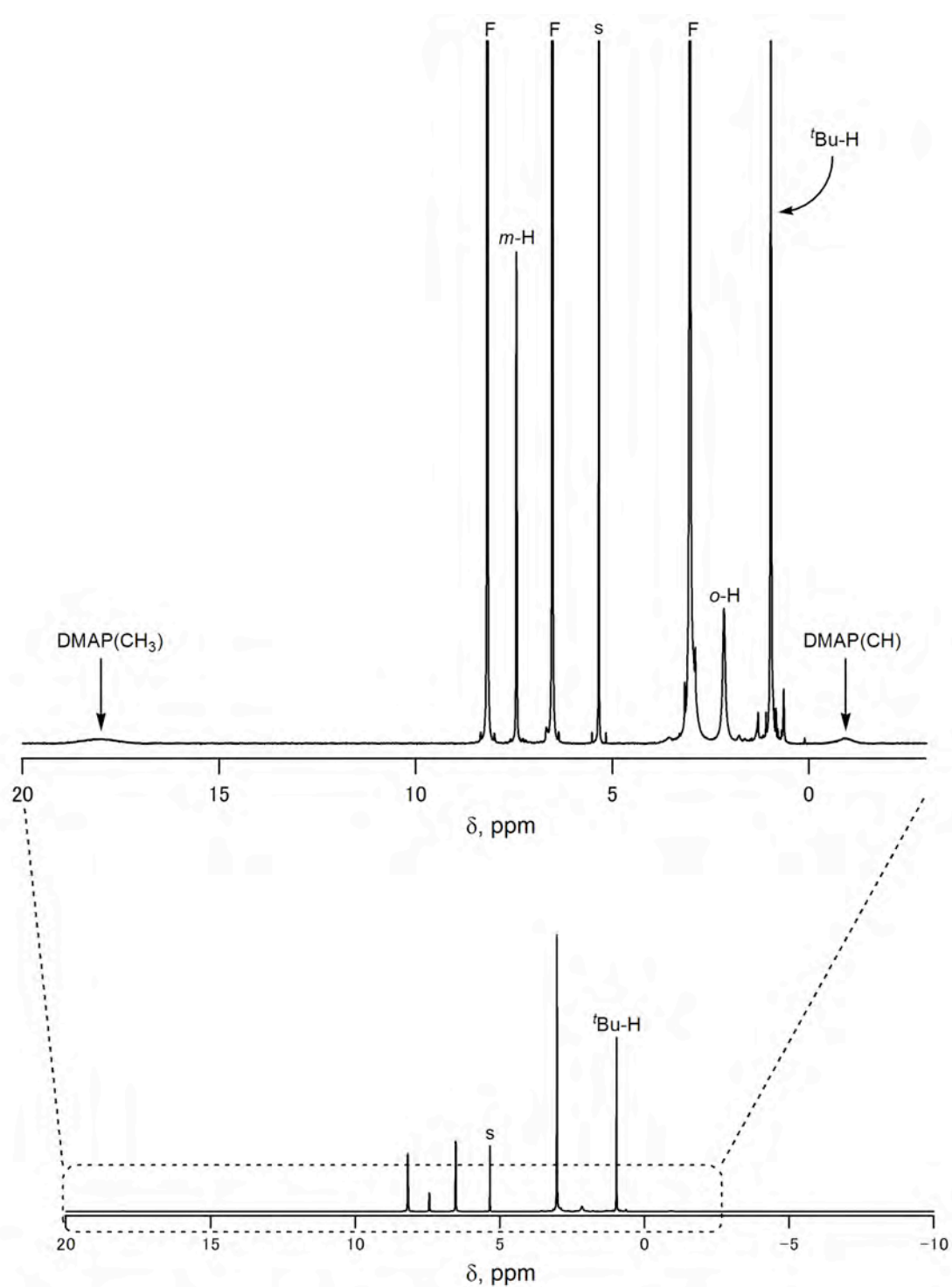
amount of HIm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. Signal assignment: (F) free ligand.



**Figure 32.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  measured after the addition of excess



amount of 1-MeIm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 K. Signal assignment: (F)free ligand.



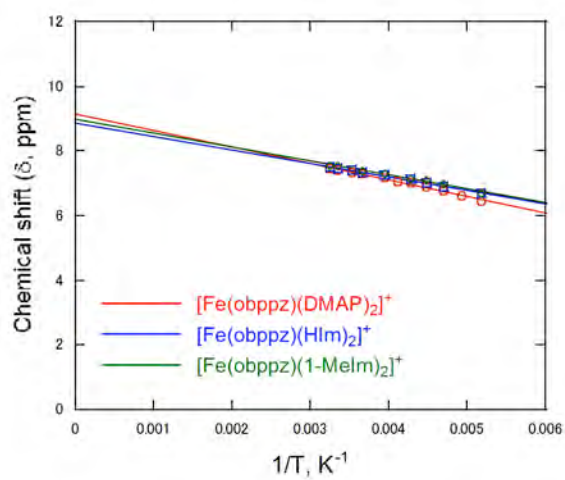
**Figure 33.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  measured after the addition of excess

amount of DMAP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. Signal assignment: (F)free ligand.

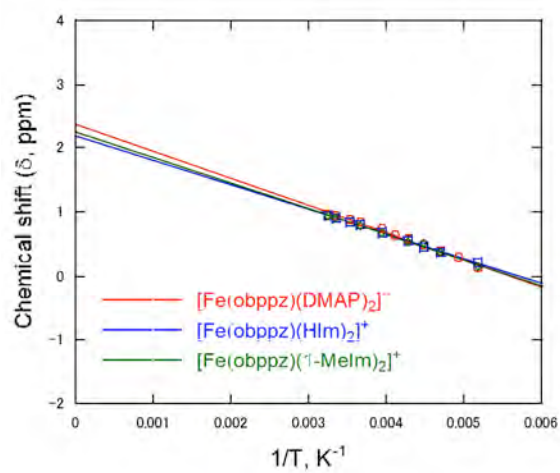
**Table 3.**  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{L}_2]^+$  ( $\text{L} = \text{HIm}, 1\text{-MeIm}, \text{DMAP}, 4\text{-CNPY}$ ).

T(K)	Chemical shifts ( $\delta$ , ppm)											
	HIm			1-MeIm			DMAP			4-CNPY		
	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>t</i> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>t</i> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>t</i> Bu	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>t</i> Bu
308	2.49	7.49	0.94	2.44	7.54	0.94	×	7.44	0.97	5.62	10.56	2.08
298	2.29	7.46	0.90	2.18	7.53	0.91	2.87	7.42	0.94	5.50	10.62	2.08
283	1.96	7.40	0.84	×	×	×	2.63	7.33	0.88	×	×	×
273	1.70	7.35	0.79	1.45	7.38	0.77	×	7.28	0.83	5.04	10.76	2.07
253	1.10	7.24	0.68	0.78	7.29	0.68	1.71	7.15	0.73	4.35	10.70	1.96
243	×	×	×	×	×	×	1.05*	7.06	0.64	×	×	×
233	0.38	7.11	0.55	-0.12	7.14	0.54	0.57*	6.99	0.57	2.72	9.89	×
223	-0.01	6.99	0.45	-0.40	7.10	0.51	×	6.89	0.50	×	×	1.13
213	-0.51	6.89	0.37	-1.02	6.95	0.38	-1.00	6.76	0.40	-0.95	7.31	0.47
203	×	×	×	×	×	×	-2.13	6.62	0.29	-2.99	5.99	-0.14
193	-1.59	6.70	0.22	-2.23	6.69	0.15	-2.92	6.44	0.14	-4.12	5.44	-0.42
183	×	×	×	×	×	×	×	×	×	-5.38	4.96	-0.69

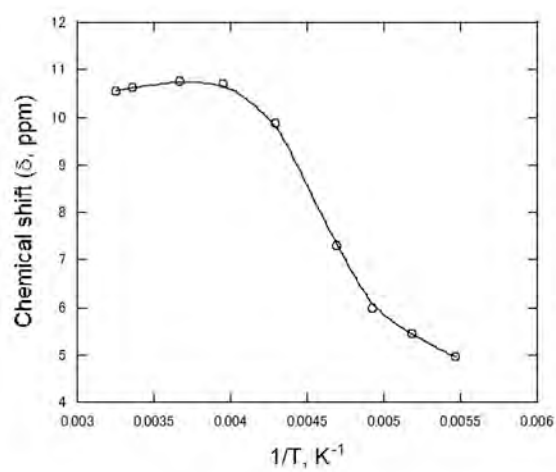
\*Extrapolated value from the data at low temperature.



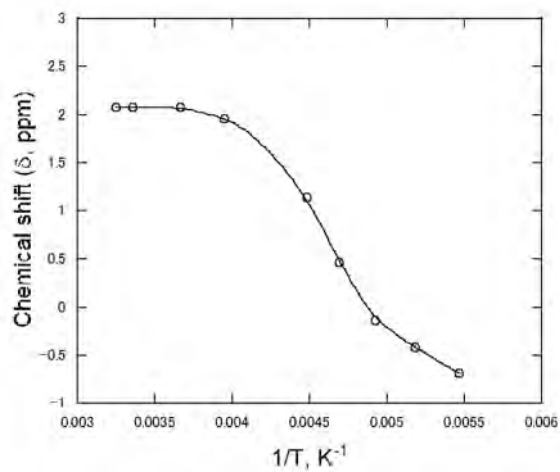
**Figure 34.** Curie plots of the  $m$ -H signals in  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{L}_2]^+$  ( $\text{L} = \text{HIm}$ ,  $1\text{-MeIm}$ ,  $\text{DMAP}$ ).



**Figure 35.** Curie plots of the  $t\text{Bu-H}$  signals in  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{L}_2]^+$  ( $\text{L} = \text{HIm}$ ,  $1\text{-MeIm}$ ,  $\text{DMAP}$ ).



**Figure 36.** Curie plots of the *m*-H signals in [Fe(obppz)(4-CNPy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



**Figure 37.** Curie plots of the *t*Bu-H signals in [Fe(obppz)(4-CNPy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### v. $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル

Figure 38 は $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )及び $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$ における,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中 298 K で測定した  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルである。 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  のスペクトルについては, 298 K では溶媒のピークと重なってしまうため, 273 K で測定したときの図を載せた。これらの錯体は, ピロール $\alpha$ 位の炭素原子を全て  $^{13}\text{C}$  に enrich している。三つの錯体 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )のピロール  $\text{C}_\alpha$ シグナルは, 大きく高磁場シフトしていることを示した。298 K における, その化学シフト値は,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}]$ , そして $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$ の順に, -134, -213, -252 ppm であった。それに対して,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の化学シフト値は 53 ppm と低磁場側に現れた。 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )と $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の化学シフト値の大きな違いは, 電子構造の違いが原因であると推測する。 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  における化学シフト値は, EPR スペクトルで示された低スピン状態( $S = 1/2$ )であったことに加えて, 298 K における  $d_\pi$ 型低スピン $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CN})_2]^-$  と $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{HIm})_2]^+$  の化学シフト値(それぞれ 89 と 39 ppm)に近いことから,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  は  $d_\pi$ 型低スピン基底状態( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  であると考えるのが最も合理的である[52]。その結果,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )は( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_z)^1$ 基底状態で, 中間スピン状態であることが考えられる。 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )のピロール  $\text{C}_\alpha$ における大きな高磁場シフトは, 鉄の半閉殻  $d_\pi$ 軌道とポルフィリンの閉殻 HOMO-3( $e_g$ )及び HOMO-4( $e_g$ )軌道間の相互作用と, 半閉殻  $d_z^2$  と HOMO-1( $a_{2u}$ )軌道間の相互作用であると考えられる。 $d_z^2$ - $a_{2u}$ 相互作用は, ピロール N とメソ N の電子密度を増加させ,  $d_\pi$ - $e_g$  はピロール N とピロール  $\text{C}_\alpha$ における電子密度を増加させる。よって, その間にある  $\text{C}_\alpha$ 原子は強い影響を受け,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおいて大きく高磁場シフトするものと思われる。ここで, 中間スピン状態のポルフィリン錯体と比較する。大きくラッフル型に歪んだ $[\text{Fe}(\text{TEtPrP})\text{ClO}_4]$  (TEtPrP = テトラキスエチルプロピルポルフィリン)のピロール  $\text{C}_\alpha$ の化学シフト値は, 298 K で-287 ppm である

[40]。この錯体における主な相互作用は、 $d_z^2$ - $a_{2u}$  と  $d_{xy}$ - $e_g$  である。よって  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) における大きな高磁場シフトは、これらの軌道間相互作用によって起こるものと考えられる。

Figure 39 は  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に  $\text{HIm}$  を加えたときの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルである。298 K において得られたピロール  $\text{C}_\alpha$  の化学シフト値は、42 ppm であった。この結果は、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の  $\text{C}_\alpha$  値に非常に近いことから、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+ d_{xy}$  型低スピン基底状態 ( $d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  であることが考えられる。

Figure 40 は  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  の  $\text{toluene-d}_8$  溶液に  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  と  $^t\text{BuNC}$  をそれぞれ加えたときの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルである。298 K において得られたピロール  $\text{C}_\alpha$  の化学シフト値は、どちらの場合も 151 ppm と、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの時と同様に、反磁性領域に現れた。この結果と UV-Vis 及び EPR スペクトルの結果を考慮すると、トルエン溶液中において CN 錯体と  $^t\text{BuNC}$  錯体はどちらも鉄(II)( $S=0$ )として存在していることを示している。

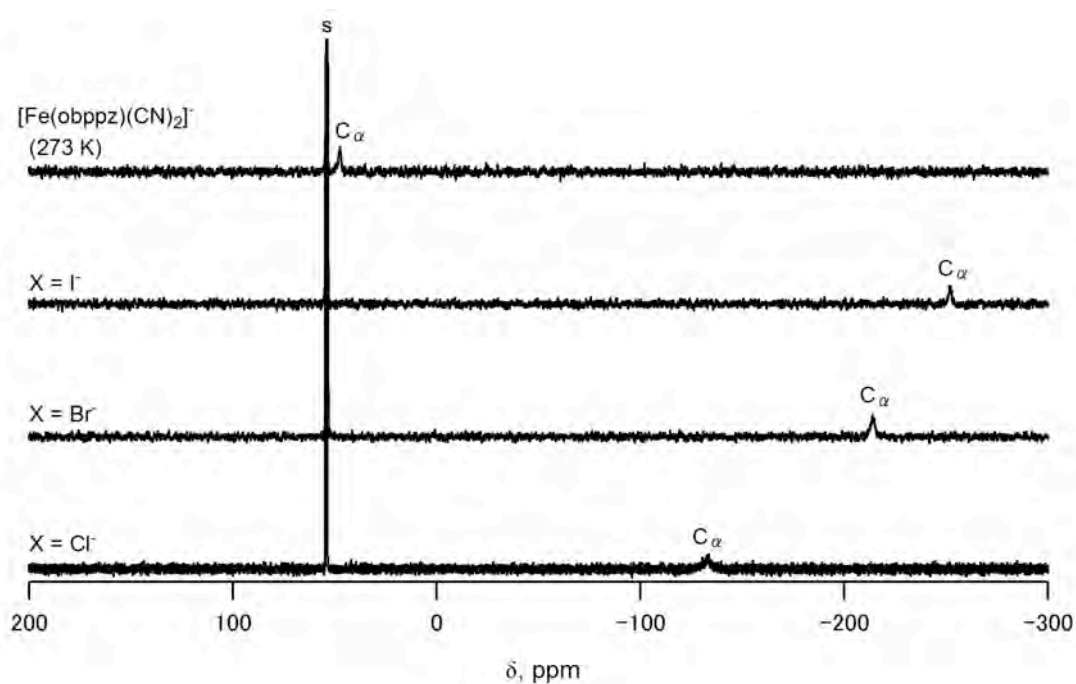
$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中における  $^{13}\text{C}$  NMR の温度変化による常磁性シフトのデータ (Table 4) から、横軸を温度の逆数、縦軸を化学シフト値として作成した Curie プロットの図を作成したところ、 $^1\text{H}$  NMR データから作成した Curie プロットとは異なり、僅かに屈曲した線を与えた (Figure 41)。その縦軸の切片の値は、 $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  の順に、921, 536, そして 329 ppm にある。これらの結果は、高スピン状態の寄与がそれぞれの錯体において、温度上昇に伴い増加することを示している。実際にその切片の値は、低温の4つの化学シフト値のみ用いて Curie プロットを作成すると、347, 183, そして 153 ppm に減少する。ここで、高スピン  $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$  の化学シフトは 298 K で 1204 ppm であることが報告されている [58]。もし  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) が仮説上、高スピン状態をとるのであれば、 $\text{Fe-N}_{\text{pyrrole}}$  の結合距離がポルフィリン錯体の場合よりも短いことから [10, 11], 1204 ppm よりも大きい値をとることが予想され



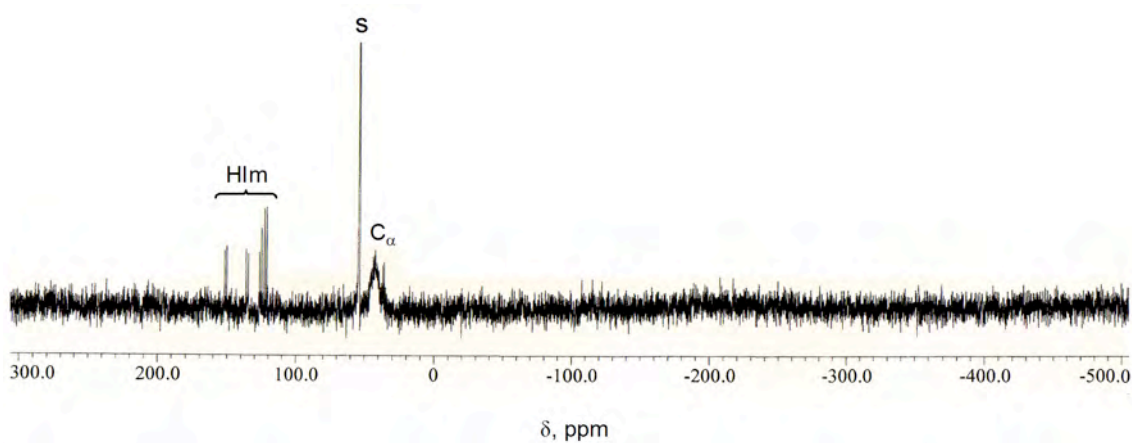
る。実際に,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )の化学シフト値は, 313 K でさえもかなり小さいことから, 3 つの錯体は全て中間スピン状態ではあるが, 温度の上昇と共に極僅かの高スピン状態の寄与が含まれてくることを示している。言い換えると 3 つの錯体の中で, 最も Curie プロットの直線性が良かった  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  が, 最も純粋な中間スピン状態をとる錯体であると言える。  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )のそれぞれのピロール C<sub>α</sub>における化学シフト値及び Curie プロットは, それらの値が僅かに異なっていることで, 中間スピンの純粋さの度合いを調査できた。しかし,  $^1\text{H}$  NMR データより求めた Curie プロットではそれが困難である。  $^{13}\text{C}$  NMR データの場合, ピロール C<sub>α</sub>が *t*-ブチルフェニル基よりも常磁性中心にかなり近いことから, 僅かな電子密度の変化でさえも捕えることができ, 高スピン( $\delta > 1200$  ppm)と中間スピン( $\sim 252$  ppm)の間で化学シフト値が極端に異なっているためである。それに対して  $^1\text{H}$  NMR データの場合, *t*-ブチルフェニル基は, 常磁性中心から遠く離れた位置に存在しているため, その僅かな変化を捕えることができず, 良い直線性を示す結果となった。  $^1\text{H}$  NMR データに基づいた Curie プロットの直線性が, 一定のスピン状態をとるという証明は間違いではないが, 厳密には  $^{13}\text{C}$  NMR データに基づいた Curie プロットの方が, より詳しく錯体の電子状態を知ることができる。これに対し,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の Curie プロットは, ピロール C<sub>α</sub>の化学シフト値からでさえも, 良い直線性が得られた (Figure 42)。つまり  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  は, 温度の変化に拘わらず, 基底状態におけるスピン状態に変化がなく一定であることを示している。

Table 5 は,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に HIm と 4-CNPy をそれぞれ加え,  $^{13}\text{C}$  NMR の温度変化による常磁性シフトのデータである。このデータから Curie プロットの図を作成した (Figure 43)。その結果,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$  のデータは良い直線性を示した。  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフト値から考えられるように, 温度の変化に拘わらず低スピン状態を維持している。しかし 4-CNPy を加えたデータは, かなり大きく曲がった。こ

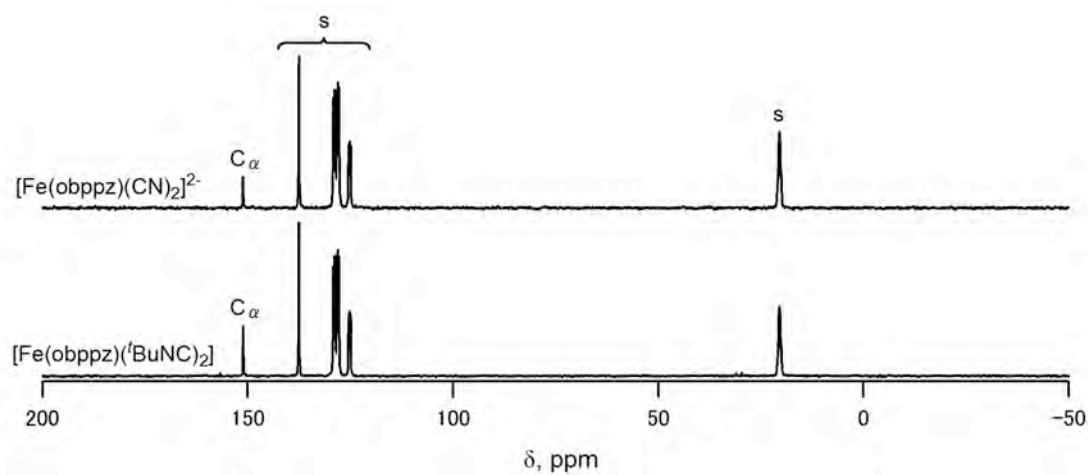
の結果は、温度の変化に伴いスピ状態に変化が生じていることを表している。その Curie プロットを見ると、273 K までは  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の直線上に乗っているが、253 K からずれ始め、183 K で  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$  の直線上にまでシフトしている。UV-Vis スペクトルの結果を含めて考慮すると、4-CNPy は室温付近では配位せず、少なくとも 253 K 以下で配位し始め、183 K で  $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPy})_2]^+$  となることを示している。



**Figure 38.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  taken in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K. The pyrrole-  $\text{C}_\alpha$  atoms of these complexes are enriched by 99%  $^{13}\text{C}$  [52].



**Figure 39.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$  taken in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K.

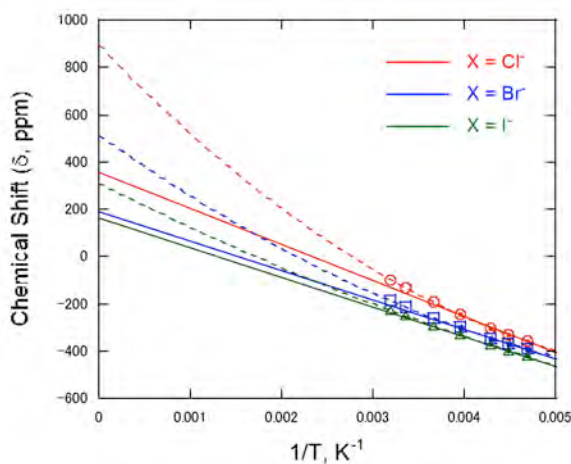


**Figure 40.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  taken in toluene- $d_8$  solution at 298 K [54].

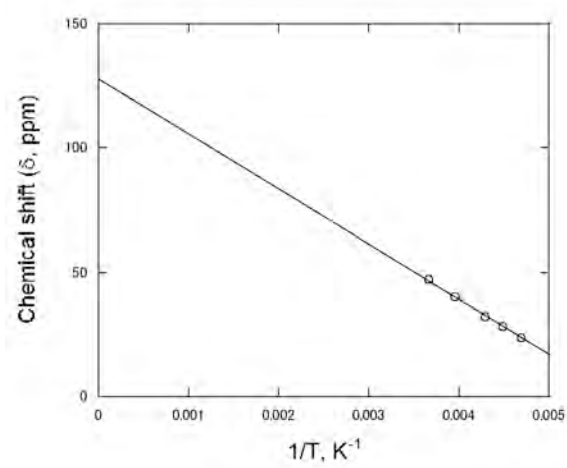
**Table 4.**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  [54].

T(K)	Chemical shifts ( $\delta$ , ppm)			
	$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}](\text{C}_\alpha)$	$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}](\text{C}_\alpha)$	$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}](\text{C}_\alpha)$	$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^- (\text{C}_\alpha)$
313	-98	-187	-229	×
298	-133	-213	-251	×
273	-194	-260	-294	47.2
253	-245	-301	-332	40.4
233	-302	-345	-375	32.1
223	-331	-368	-400	28.0
213	-358	-393	-424	23.7
193	×	×	×	13.6

\*Extrapolated value from the data at low temperature.



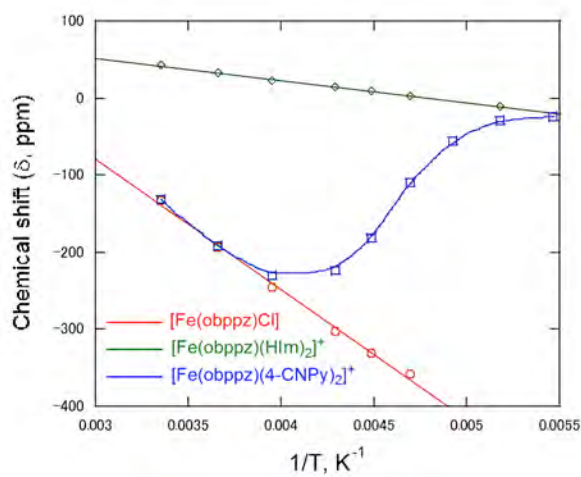
**Figure 41.** Curie plots of the pyrrole- $\text{C}_\alpha$  signals in  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Open circle, square, and triangle correspond to  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Br}]$ , and  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$ , respectively. Small filled circle, square, and triangle correspond to the data at lower four temperatures [52].



**Figure 42.** Curie plots of the pyrrole- $C_\alpha$  signals in  $[Fe(obppz)(CN)_2]^-$  [52].

**Table 5.**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$ , and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPY})_2]^+$ .

T(K)	Chemical shifts ( $\delta$ , ppm)		
	$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}](\text{C}_\alpha)$	$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+(\text{C}_\alpha)$	$[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPY})_2]^+(\text{C}_\alpha)$
298	-135	42.2	-132
273	-194	32.2	-192
253	-245	23.4	-230
233	-302	14.3	-223
223	-331	8.90	-182
213	-358	2.80	-109
203	×	×	-55.8
193	×	-10.2	-28.4
183	×	×	-24.3



**Figure 43.** Curie plots of the pyrrole- $\text{C}_\alpha$  signals in  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$ , and  $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPY})_2]^+$ .

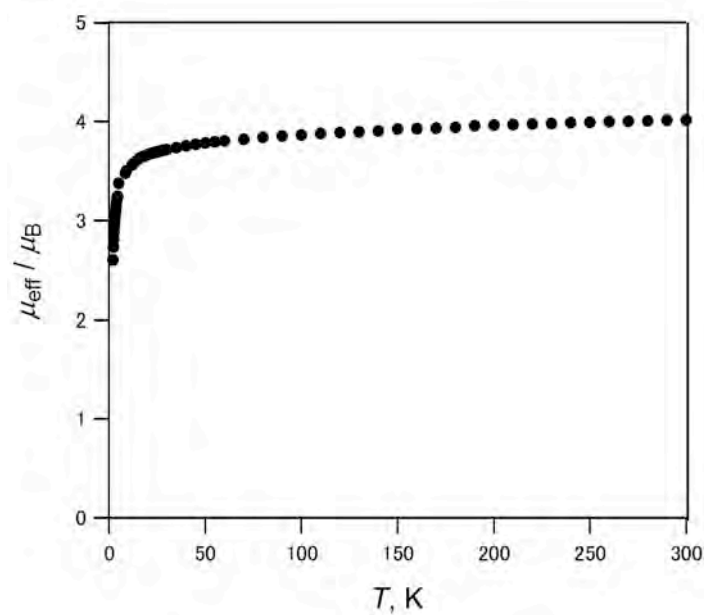
vi. 有効磁気モーメント

Figures 44 – 46 に, SQUID 磁気特性測定装置によって得られた,  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$  及び  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$  における有効磁気モーメントの温度依存性を示した。

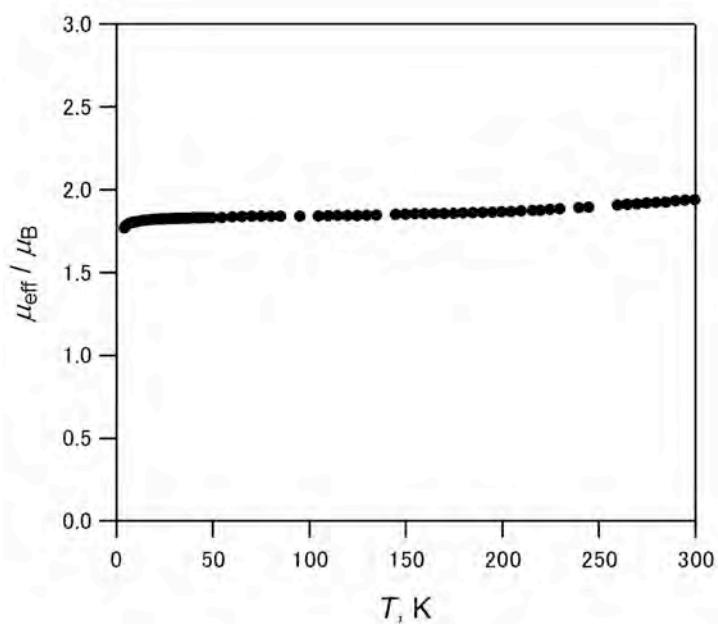
$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ の有効磁気モーメント(Figure 44)は, 300 K で  $3.92 \mu_{\text{B}}$ , 20 K で  $3.80 \mu_{\text{B}}$ であった。これらの値は中間スピン( $S = 3/2$ )に相当する有効磁気モーメントの値に相当している。極低温部での磁気モーメントの低下は, ゼロ磁場分裂によるものと考えられる。よって  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$ は固体状態でも中間スピン状態であることが考えられる。

$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ の有効磁気モーメント(Figure 45)は, 300 K で  $1.94 \mu_{\text{B}}$ , 20 K で  $1.82 \mu_{\text{B}}$ であった。これらの値は, 低スピン( $S = 1/2$ )に相当する有効磁気モーメントの値に相当していることから,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$  は固体状態でも低スピン状態であることが考えられる。

$[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$ の有効磁気モーメント(Figure 46)は, 300 K で  $2.03 \mu_{\text{B}}$ , 20 K で  $1.86 \mu_{\text{B}}$ であった。これらの値は, 錯体が低スピン状態( $S = 1/2$ )であることを示している。

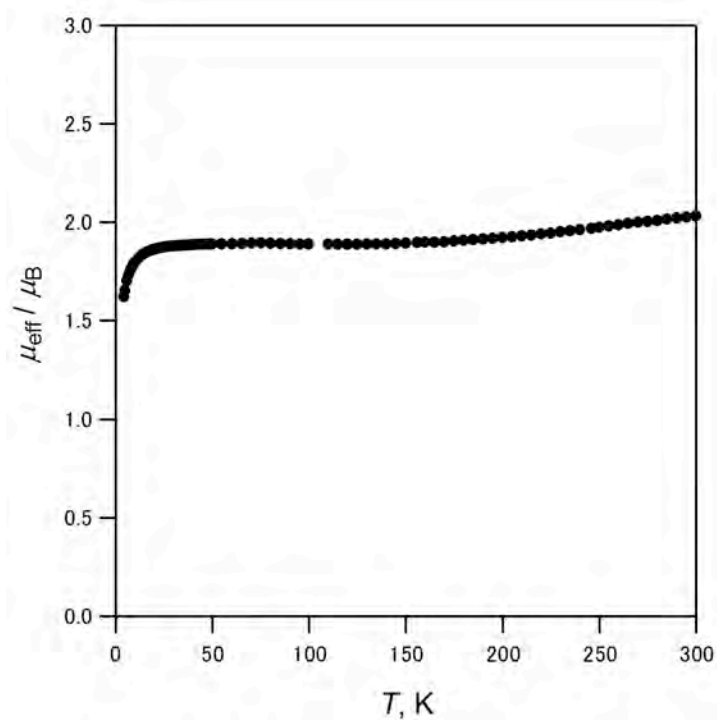


**Figure 44.** Temperature dependence of effective magnetic moments determined by the SQUID magnetometry for the microcrystalline samples of  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  [52].



**Figure 45.** Temperature dependence of effective magnetic moments determined by the SQUID magnetometry for the microcrystalline samples of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ .

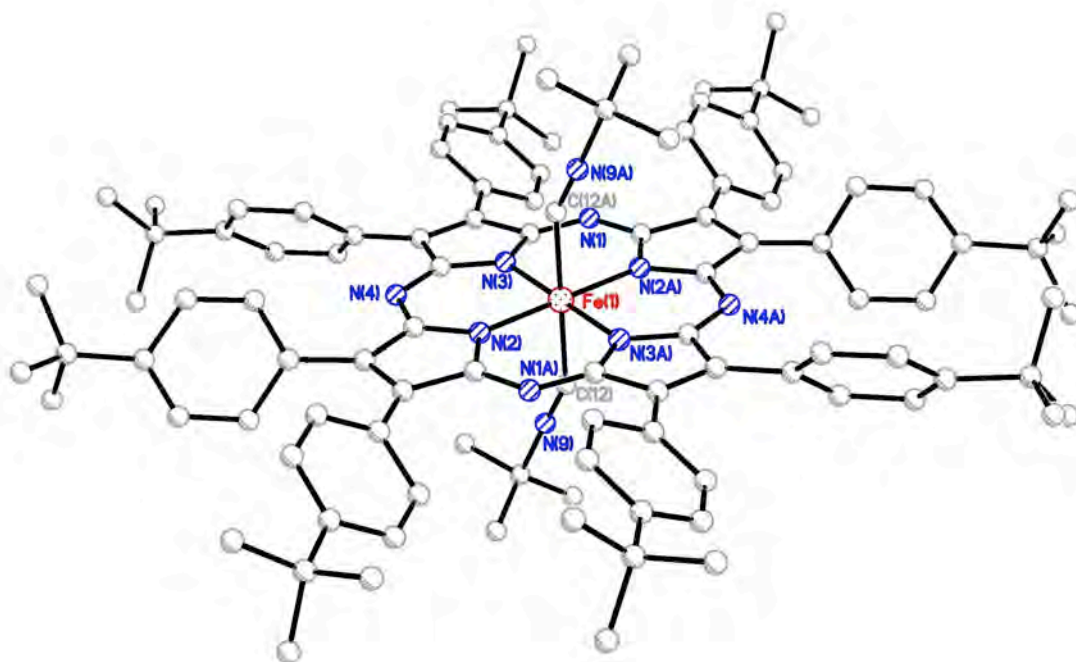




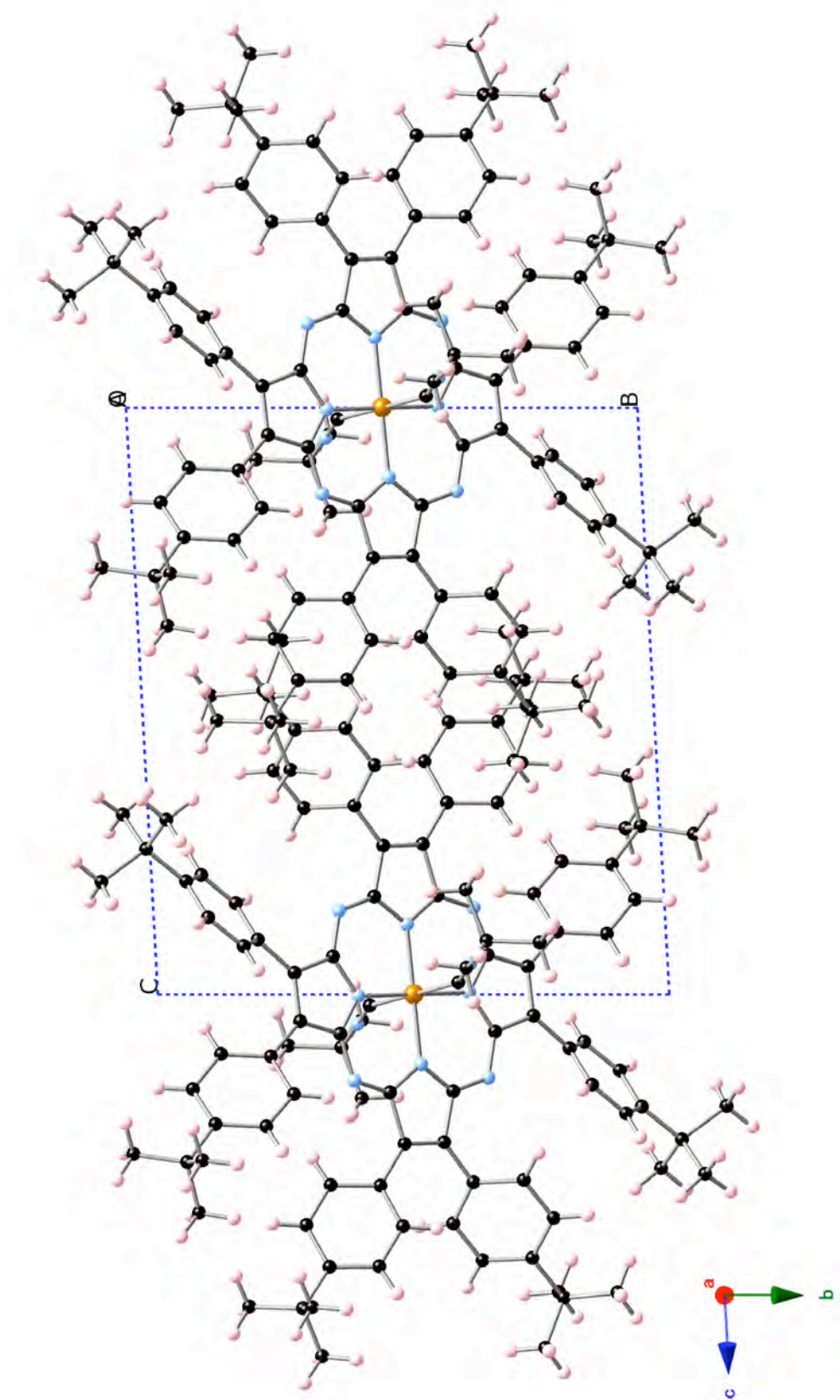
**Figure 46.** Temperature dependence of effective magnetic moments determined by the SQUID magnetometry for the microcrystalline samples of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$ .

## vii. 結晶構造

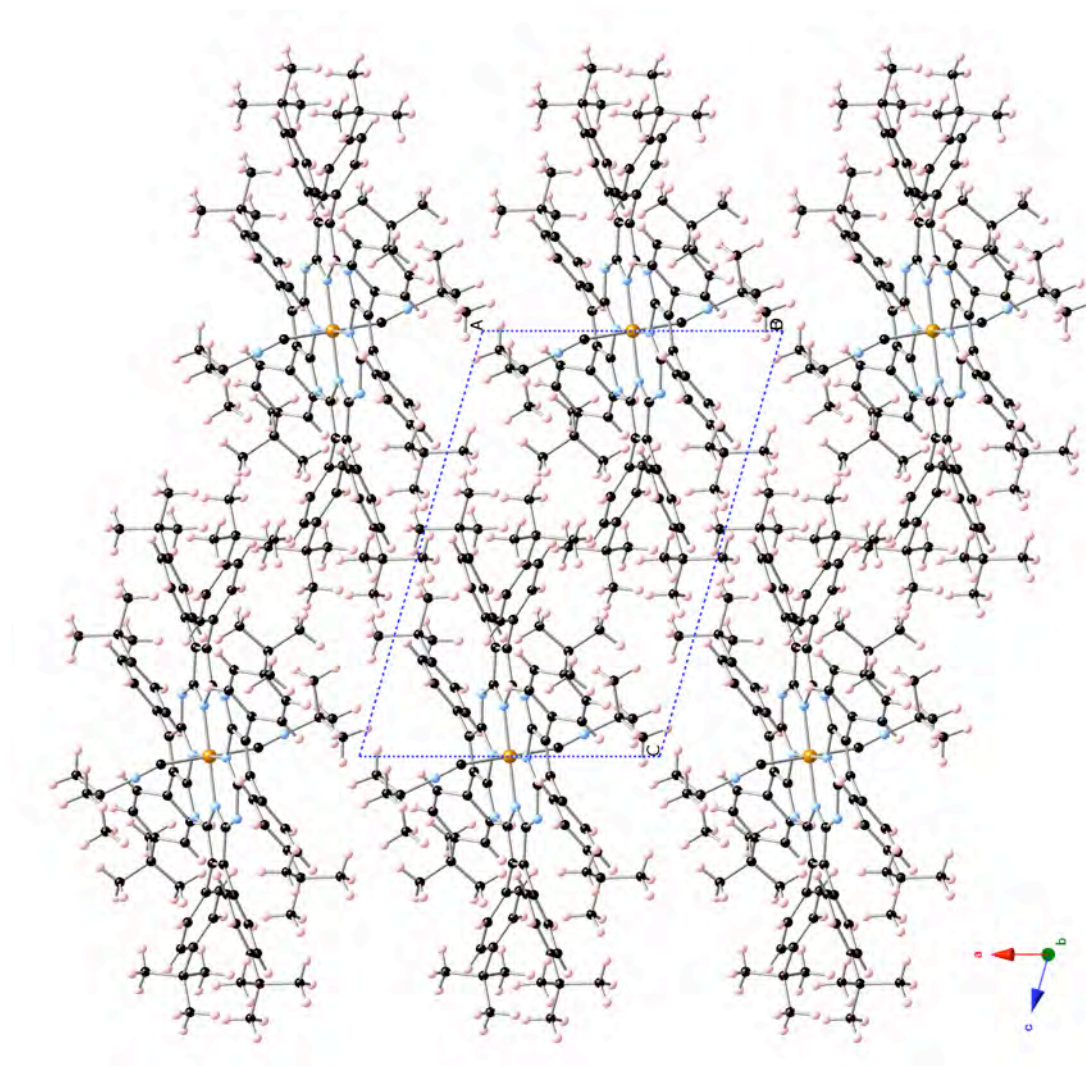
[Fe(obppz)(*t*BuNC)<sub>2</sub>]のクロロホルム溶液に、トルエンを重層させて室温で 2 週間静置することにより単結晶が得られた。これについて、単結晶 X 線回折測定を行った。得られた結晶構造を Figure 47 に、結晶学的データを Table 6 に示した。分子は結晶学的対称中心を持ち、中心の鉄イオンは、4 つのピロール窒素(N<sub>pyrrole</sub>)が配位し、Fe – N<sub>pyrrole</sub> 結合距離は 1.938(8) Å と 1.961(9) Å であった。そして上下の軸方向に *t*BuNC が配位して、6 配位八面体型構造を形成している。単位格子中に含まれる分子の数は 1 である。結晶構造を Figure 48 – 50 に示す。<sup>1</sup>H NMR スペクトルと EPR スペクトルの結果から、中心の鉄イオンは 2 価であることが考えられ、また、Stuzhin らが報告した鉄(II)錯体 [(Py)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>OPTAP] の Fe – N<sub>pyrrole</sub> 結合距離(1.918 Å)に近いことから、鉄は 2 価であると言える[12]。Table 7 よりポルフィラジン環は平面を形成し、各原子の最適平面からのずれはわずかに -0.0750 – 0.0750 Å である。ポルフィリン環に嵩高い置換基を導入した錯体は、お互いの立体反発を避けるようにラッフル型やサドル型に変形するのに対し、今回のポルフィラジン錯体では、嵩高い 4-*t*ブチルフェニル基を導入したのにも拘わらず、ポルフィラジン環はほぼ平面構造をしており、ポルフィリン環よりも平面を好む環であることが伺える。実際に報告されたポルフィラジン錯体の構造は、ほぼ平面構造をしている[10 – 12]。ポルフィラジン環平面と *t*ブチルフェニル基のフェニル平面との間のなす角度は、33.83 – 50.54° の範囲で傾いており、*t*ブチルフェニル基同士の立体反発を避けるように配置している。



**Figure 47.** Molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{tBuNC})_2]$ . Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity. Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ):  $\text{Fe}(1)\text{-N}(2)$  1.938(8),  $\text{Fe}(1)\text{-N}(3)$  1.961(9),  $\text{Fe}(1)\text{-C}(12)$  2.009(13);  $\text{N}(2\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-N}(2)$  180.0(1),  $\text{N}(2\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-N}(3\text{A})$  90.2(3),  $\text{N}(2)\text{-Fe}(1)\text{-N}(3\text{A})$  89.8(3),  $\text{N}(2\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-N}(3)$  89.8(3),  $\text{N}(2)\text{-Fe}(1)\text{-N}(3)$  90.2(3),  $\text{N}(3\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-N}(3)$  180.0(1),  $\text{N}(2\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$  89.2(5),  $\text{N}(2)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$  90.8(5),  $\text{N}(3\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$  91.7(5),  $\text{N}(3)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12)$  88.3(5),  $\text{N}(2\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-C}(12\text{A})$  90.8(5),  $\text{N}(2)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12\text{A})$  89.2(5),  $\text{N}(3\text{A})\text{-Fe}(1)\text{-C}(12\text{A})$  88.3(5),  $\text{N}(3)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12\text{A})$  91.7(5),  $\text{C}(12)\text{-Fe}(1)\text{-C}(12\text{A})$  180.0(7),  $\text{N}(9)\text{-C}(12)\text{-Fe}(1)$  154.5(15). Symmetry code A denotes the equivalent position of  $(-x+1, -y+1, -z)$ .

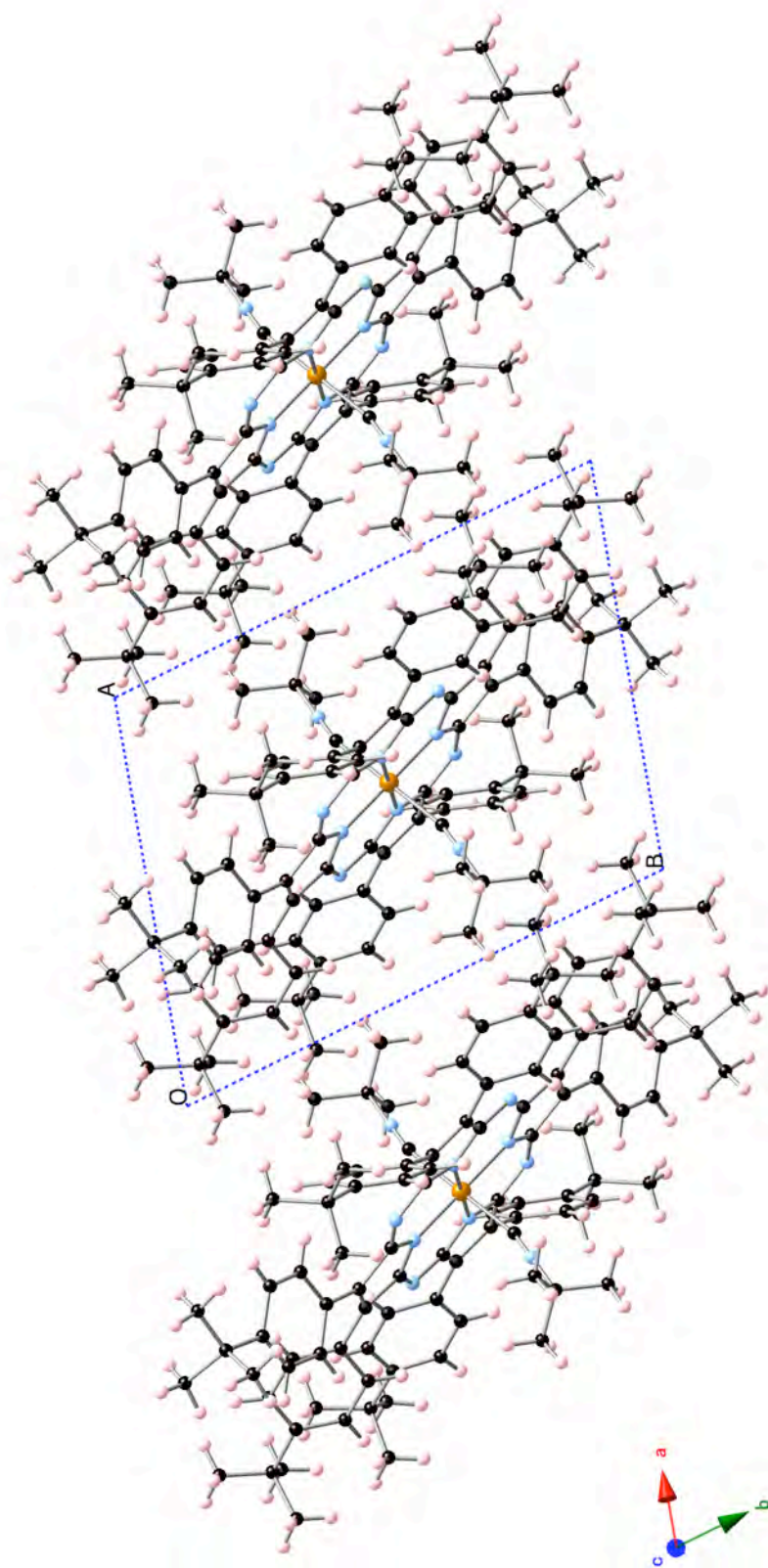


**Figure 48.** Packing diagram of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{tBuNC})_2]$  viewed along the  $a$  axis.



**Figure 49.** Packing diagram of [Fe(obppz)(tBuNC)<sub>2</sub>] viewed along the *b* axis.





**Figure 50.** Packing diagram of  $[\text{Fe}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  viewed along the  $c$  axis.

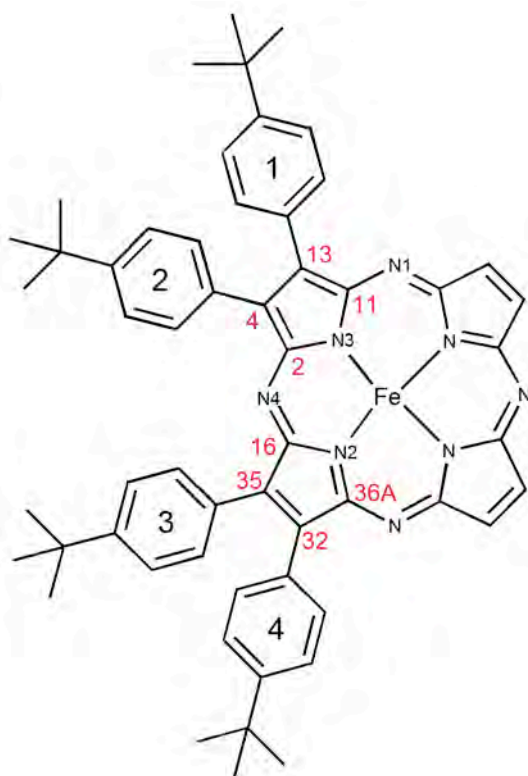
**Table 6.** Crystal data and structure refinement for [Fe(obppz)(*t*BuNC)<sub>2</sub>].

Identification code	[Fe(obppz)( <i>t</i> BuNC) <sub>2</sub> ]	
Empirical formula	C <sub>134</sub> H <sub>152</sub> FeN <sub>10</sub>	
Formula weight	1958.51	
Temperature	90 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.092(13) Å	$\alpha$ = 81.695(18)°.
	<i>b</i> = 14.929(16) Å	$\beta$ = 72.143(17)°.
	<i>c</i> = 17.117(18) Å	$\gamma$ = 71.90(2)°.
Volume	2791(5) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	1	
Density (calculated)	1.165 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.191 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1052	
Crystal size	0.33 x 0.29 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.25 to 28.21°.	
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected	15851	
Independent reflections	11895 [R(int) = 0.0993]	
Completeness to theta = 28.21°	86.5 %	
Max. and min. transmission	0.9887 and 0.9398	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11895 / 0 / 540	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.240	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.1839, <i>wR</i> 2 = 0.4815	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.3293, <i>wR</i> 2 = 0.5228	
Largest diff. peak and hole	0.965 and -0.757 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 7.** Mean plane of the porphyrazine ring and dihedral angles of the phenyl rings with the porphyrazine ring <sup>a)</sup>.

N1	-0.0173 Å	N1A	0.0173 Å	Phenyl 1	33.83°
N2	-0.0287	N2A	0.0287	Phenyl 2	50.54
N3	-0.0541	N3A	0.0541	Phenyl 3	42.63
N4	-0.0401	N4A	0.0401	Phenyl 4	43.40
C2	-0.0457	C2A	0.0457		
C4	0.0240	C4A	-0.0240		
C11	0.0143	C11A	-0.0143		
C13	0.0750	C13A	-0.0750		
C16	-0.0073	C16A	0.0073		
C32	0.0514	C32A	-0.0514		
C35	-0.0145	C35A	0.0145		
C36	-0.0283	C36A	0.0283		

a)





### c. コロラジン配位子

コロラジン配位子の合成で経由する、リン錯体 $[P(obpcz)(OH)](OH)$ 及び  $H_3obpcz$  の同定を行った。これらの化合物のデータは、Goldberg らの報告したデータと非常に良い一致を示したことから、目的の化合物が合成できていることを示している[13]。

$[P(obpcz)(OH)]OH$  と  $H_3obpcz$  の UV-Vis 吸収スペクトルは、ポルフィリンに特徴的な Soret バンドと、フタロシアニンに特徴的な Q バンドが明確に現われた(Figure 51, 52)。コロラジン環は、ポルフィリンやフタロシアニンの中間的な構造を持っていることから、両方現れるものと考えられる。

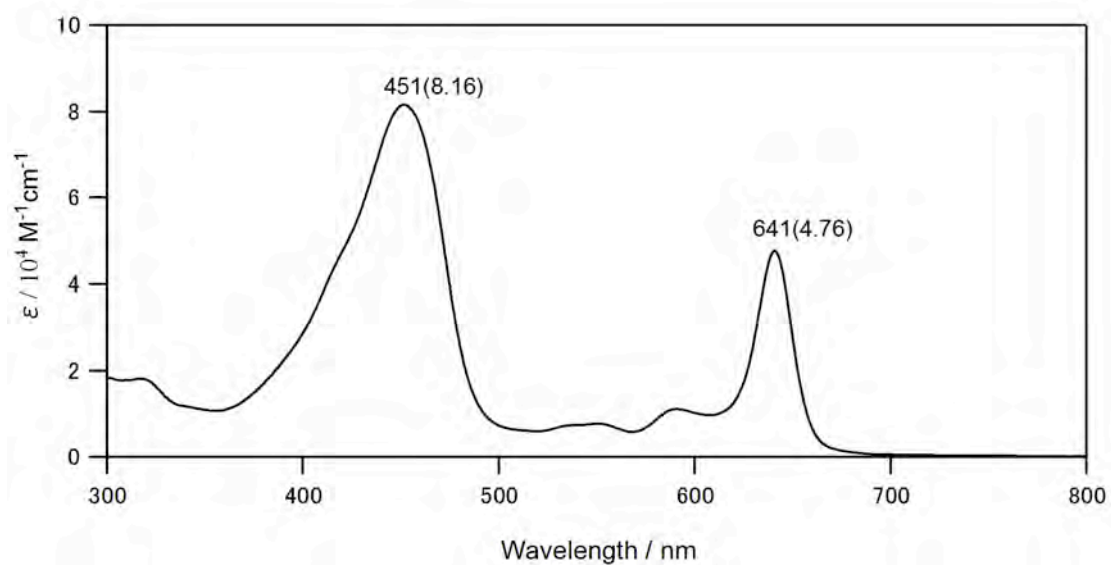
Figure 53 より、この化合物の TOF-mass スペクトルを測定した所、 $OH^-$ を除いた  $[P(obpcz)(OH)]^+$ の分子量に相当するピークを観測することができた。また、ピロール  $C_\alpha$ を  $^{13}C$ -enrich した  $[P(obpcz)(OH)]^+$ も同様の測定を行なった所、 $^{13}C$ -enrich していないものと比較して分子量が 8 増加したピークを観測した。コロラジンのピロール  $C_\alpha$ 位は、ポルフィラジンと同様に 8 箇所あり、これらの炭素原子を全て  $^{13}C$ -enrich することにより、 $^{13}C$ -enrich していない通常の  $[P(obpcz)(OH)]^+$ よりも分子量が 8 増加する。つまり、TOF-mass スペクトルの観点から、 $^{13}C$ -enrich した  $[P(obpcz)(OH)]^+$ を同定することができたと言える。また、 $H_3obpcz$  の TOF-mass スペクトルも同様に、分子量に対応したピークを観測した(Figure 54)。

$H_3obpcz$  については、元素分析で  $H_3obpcz$  の組成式のみで一致することを確認した。

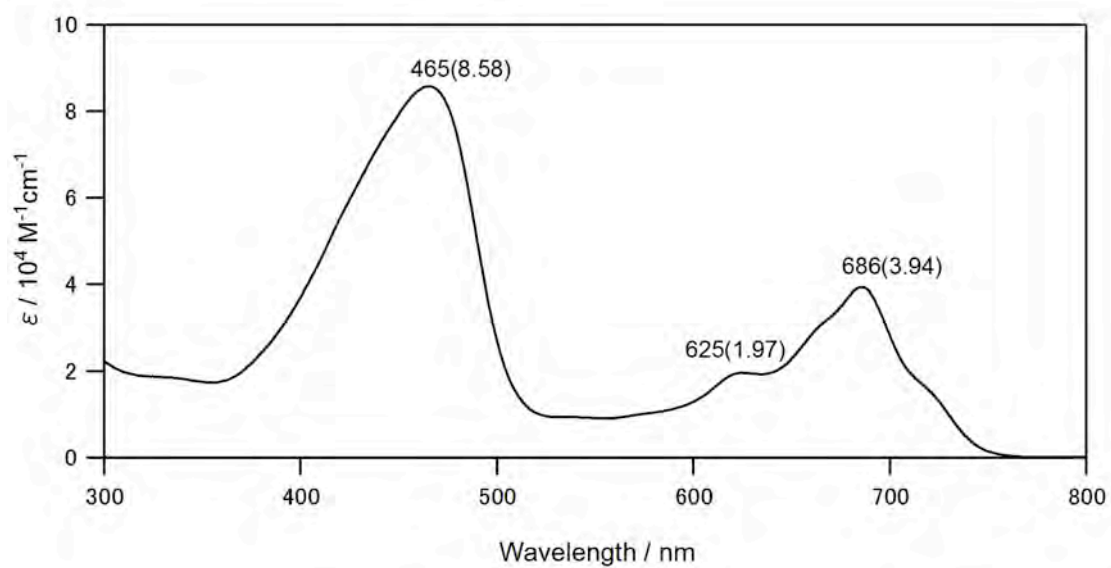
Figure 55 に示すように  $[P(obpcz)(OH)]OH$  の  $^1H$  NMR スペクトルは、 $o$ -H,  $m$ -H に由来するシグナルがダブレットで 8 本、 $tBu$ -H に由来するシグナルがシングレットで 4 本と、明確に帰属することができた。ポルフィラジンの場合と比べてシグナルの数が多いのは、マクロ環の対称性が低下したことが原因である。また、フェニル基由来のシグナル( $o$ -H,  $m$ -H)が芳香族領域に現われたことから、この化合物は反磁性であることが分

かった。Figure 56 に示す, H<sub>3</sub>obpcz の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは, 若干ブロードではあるが *o*-H, *m*-H, <sup>t</sup>Bu-H に対応するシグナルを確認することができた。この化合物の性質として, 金属が配位していないと不安定なためか冷暗所で保存していても, 時間の経過に伴い色が緑色から茶色へと変色し, 分解していくことが判明した。

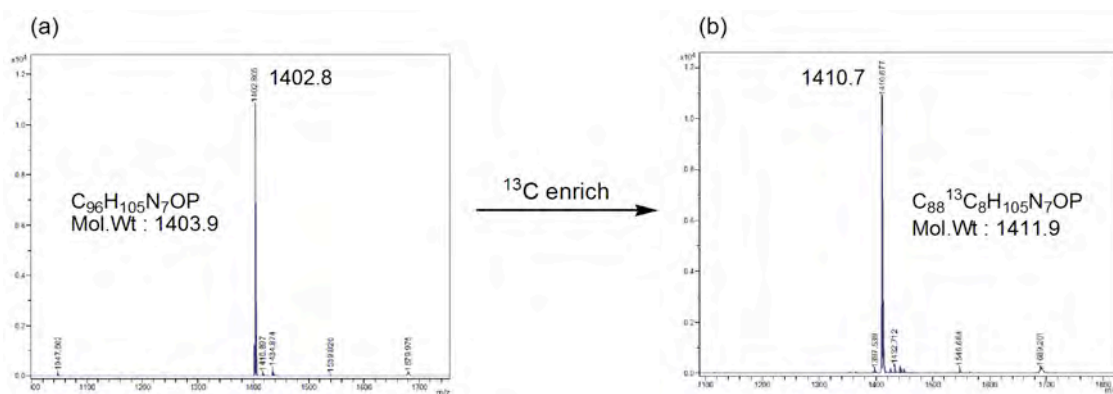
さらに, <sup>13</sup>C-enrich した[P(obpcz)(OH)]<sup>+</sup> の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した所, ピロール C<sub>4</sub> 位の炭素に由来するシグナルを 4 本確認することができた(Figure 57)。この原因も <sup>1</sup>H NMR の場合と同じで, ポルフィラジンと比べて対称性が低下したことが原因である。この 4 本のシグナルについて, 1 本のシグナルだけ約 126 ppm と高磁場に現われた。これは, メソ位の窒素原子が欠落した部位に最も近いピロール C<sub>4</sub> 位の炭素原子のシグナルであると考えると, コロラジン環の構造を考慮するにあたって都合が良い。



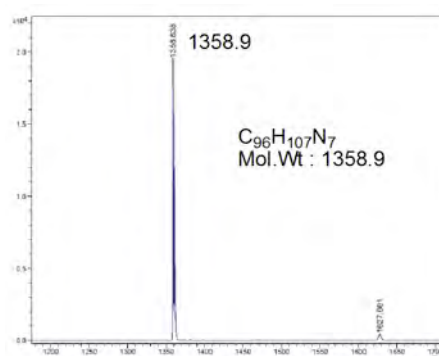
**Figure 51.** UV-Vis absorption spectrum of  $[P(obpcz)(OH)]^+$  in  $CHCl_3$  at R.T [54].



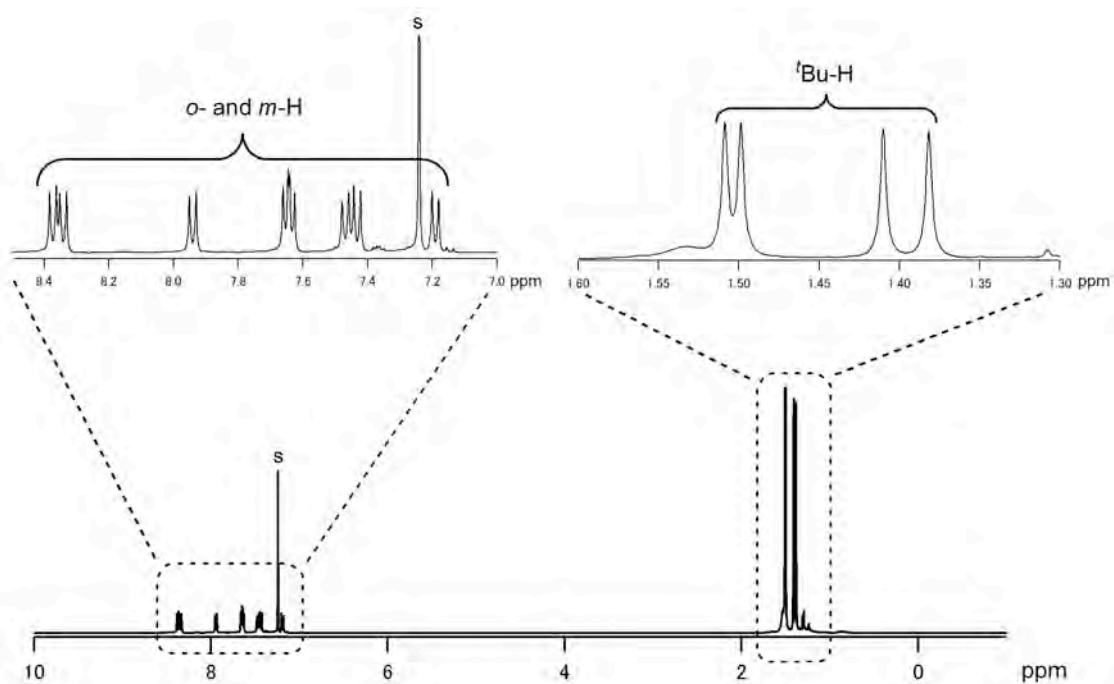
**Figure 52.** UV-Vis absorption spectrum of  $H_3obpcz$  in  $CHCl_3$  at R.T [59].



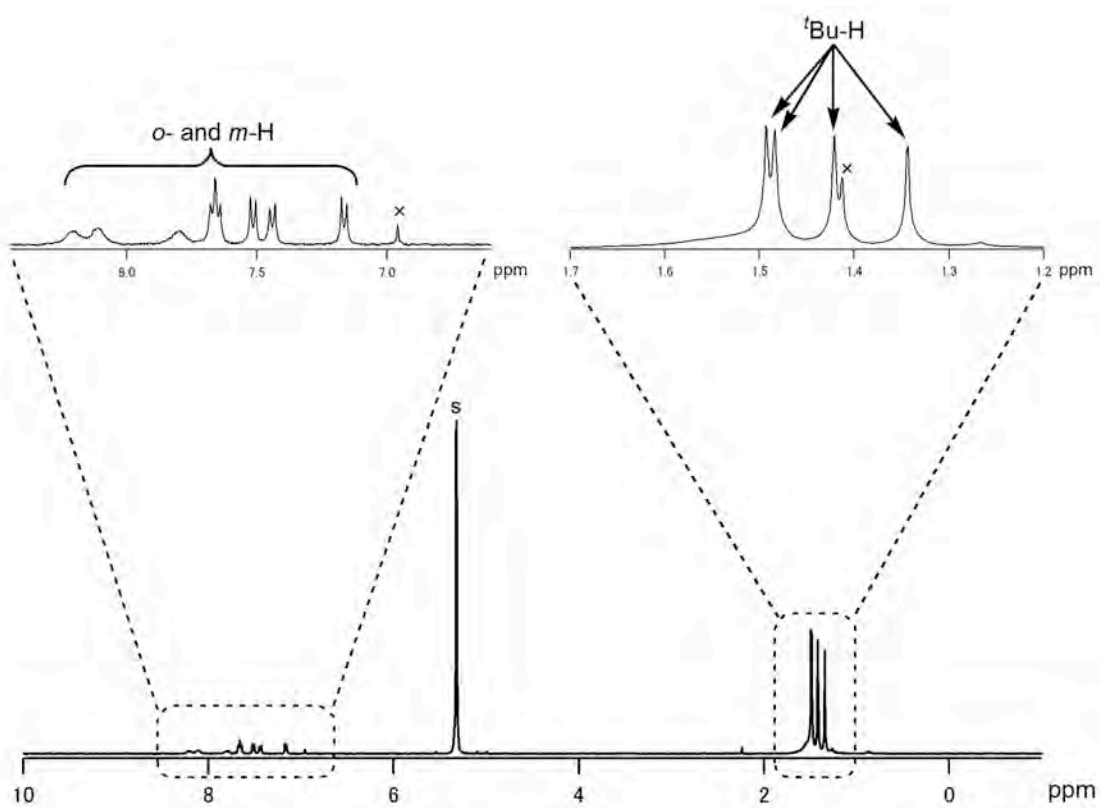
**Figure 53.** MALDI-TOF mass spectra of (a)  $[P(obpcz)(OH)]^+$  and (b)  $^{13}C$ -enriched  $[P(obpcz)(OH)]^+$  [59].



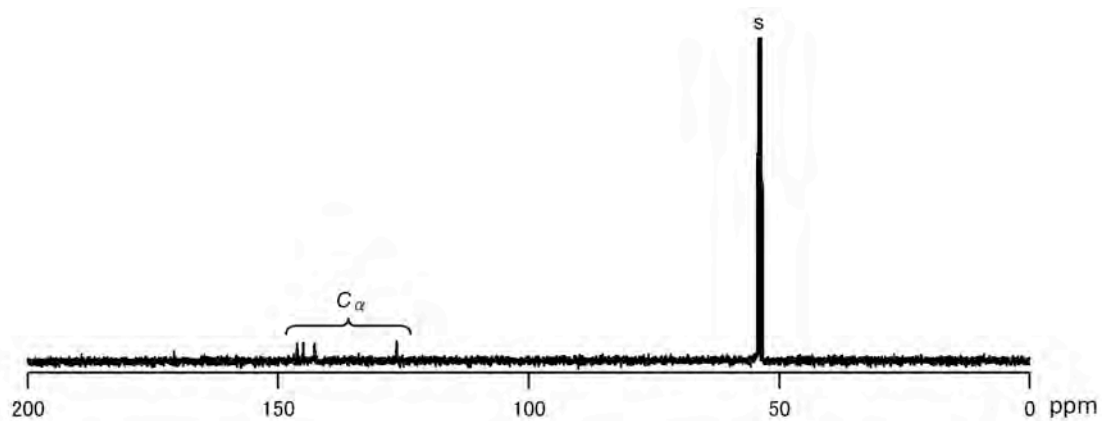
**Figure 54.** MALDI-TOF mass spectra of  $H_3obpcz$  [59].



**Figure 55.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{P}(\text{obpcz})(\text{OH})]^+$  in  $\text{CDCl}_3$  at 298 K [54].



**Figure 56.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{H}_3\text{obpcz}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K [54].

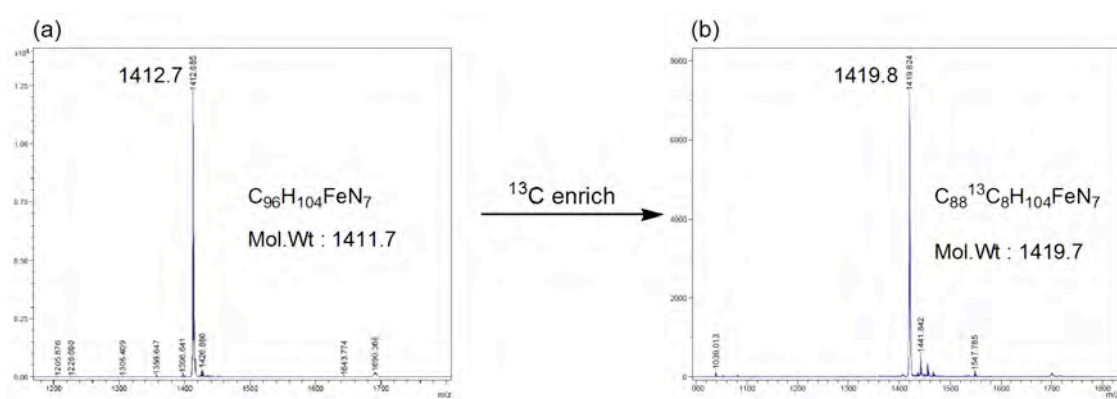


**Figure 57.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $^{13}\text{C}$ -enriched  $[\text{P}(\text{obpcz})(\text{OH})]^+$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K [59].

#### d. コロラジン鉄錯体

##### i. TOF-mass スペクトル

[Fe(obpcz)]の TOF-mass スペクトルを Figure 58 に示す。[P(obpcz)(OH)]<sup>+</sup> の時と同様に、ピロール C<sub>4</sub> 位を <sup>13</sup>C-enrich したことで、対応する鉄錯体の分子量が増加したことを確認でき、質量的にコロラジンの鉄錯体が合成されているものと考えられる。



**Figure 58.** MALDI TOF-mass spectra of (a)[Fe(obpcz)] and (b)<sup>13</sup>C-enriched [Fe(obpcz)] [59].

## ii. UV-Vis スペクトル

### ①. テトラブチルアンモニウムシアニドの添加

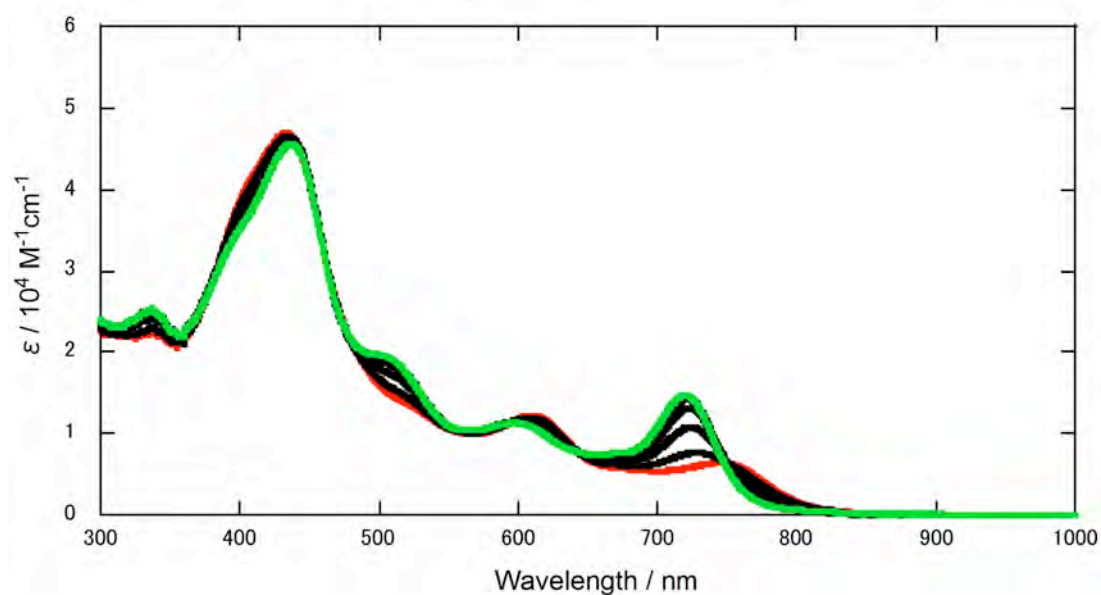
Figure 59 に示す UV-Vis スペクトルは,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  のジクロロメタン溶液中に, 298 K において 0 – 1.0 当量のテトラブチルアンモニウムシアニド( $\text{Bu}_4\text{NCN}$ ) を加えていった結果である。シアニ化物イオンを加えていくと, 433 nm にあった吸収が 437 nm にシフトした。さらに, 120 当量に至るまでシアニ化物イオンを添加することによって, 437 nm の吸収強度は減少し, 新たに 477 nm に強く鋭い吸収が観測された(Figure 60)。この結果は, シアニ化物イオンが $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ の鉄イオンに段階的に結合し, 初めに Soret バンド 437 nm でモノ付加体( $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]$ )を形成し, そして Soret バンド 477 nm でビス付加体( $\text{Bu}_4\text{N}_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ )を形成することを示唆している。

### ②. その他の配位子の添加

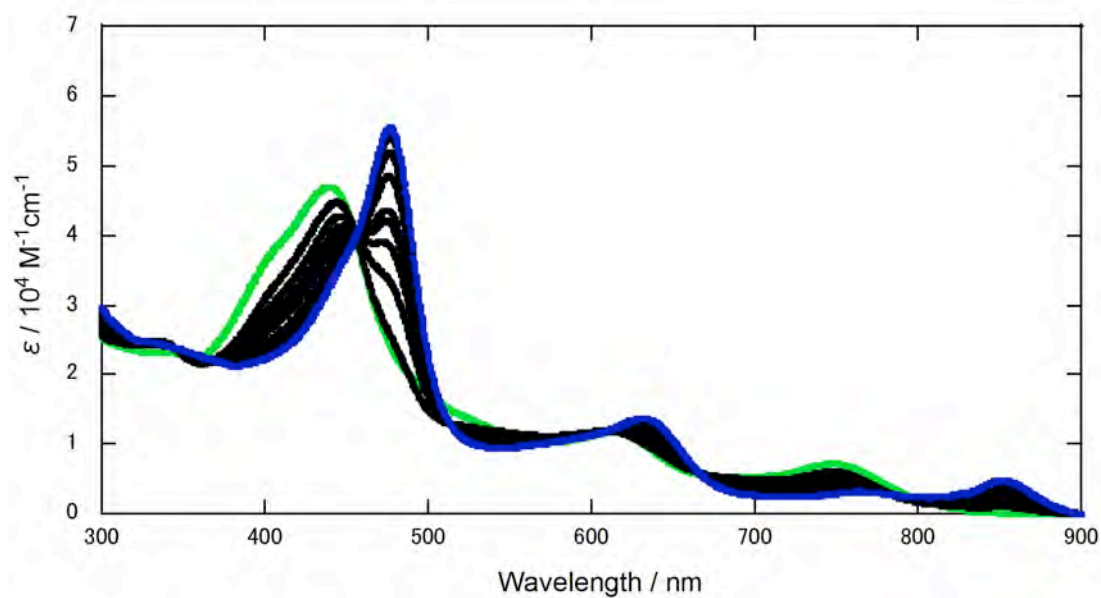
イミダゾール(HIm), 1-メチルイミダゾール(1-MeIm), *N,N*-ジメチルアミノピリジン(DMAP), ピリジン(Py), 4-シアノピリジン(4-CNPy), *t*-ブチルイソシアニド(*t*-BuNC)のような配位子を, 同様に $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ のジクロロメタン溶液中に, 298 K においてそれぞれ加えていった。それらのスペクトル変化は,  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加えた時と変化とよく似ており, Soret バンドは僅かに長波長シフトした。しかし,  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  の場合とは対照的に, さらに大過剰の配位子をそれぞれ加えても, スペクトルに変化は見られなかった。Figure 61 は, およそ 50 当量の配位子を,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ のジクロロメタン溶液に加えたスペクトルを表している。そのスペクトルは, 1 当量の配位子を加えて得られたスペクトルと基本的に同じであった。これらの結果に基づいて, HIm, 1-MeIm, DMAP, Py, 4-CNPy, *t*-BuNC を配位子として加えた場合, 少なくとも室温において, 大過剰の配位子が存在していても, 5 配位構造 $[\text{Fe}(\text{obpcz})\text{L}]$ を維持するということを推論する。



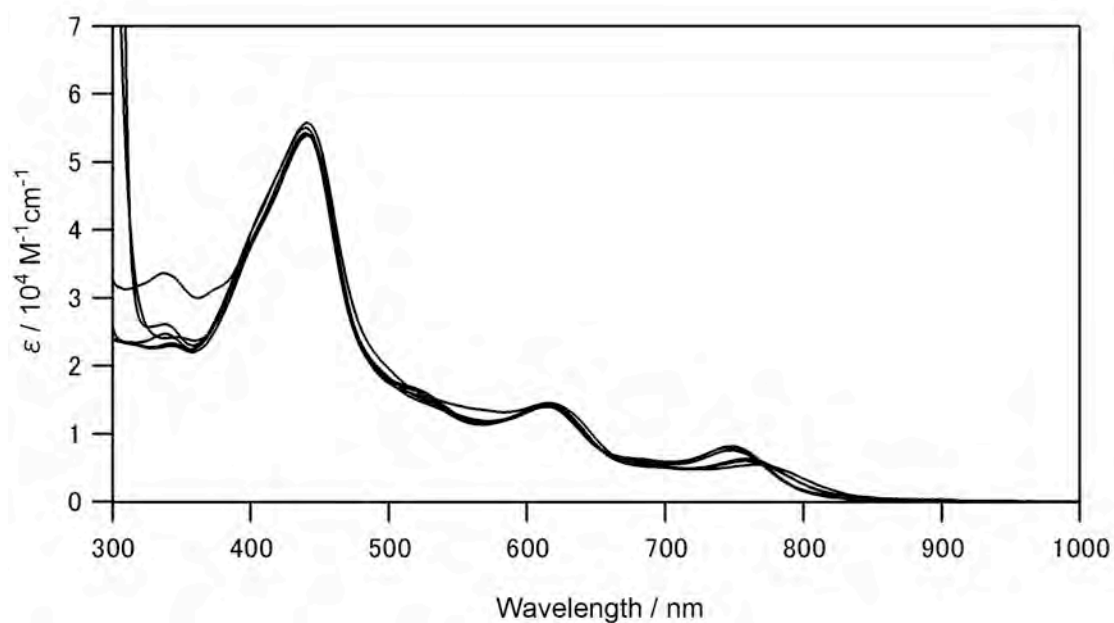
6 配位錯体  $[\text{Fe}(\text{obpcz})\text{L}_2]$  が低温で形成することができるのかを見るために、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  のジクロロメタン溶液に 1000 当量の HIm を加えた UV-Vis スペクトルを測定した。室温におけるそのスペクトルは、50 当量の HIm を加えた時のスペクトルと基本的に同じだった。しかし温度を下げていくと、440 nm の Soret バンドと 614 nm の Q バンドは、共に長波長シフトしていった (Figure 62)。そのスペクトル変化によって生じた等吸収点の存在は、温度が下がるのにつれて、5 配位  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})]$  から 6 配位錯体  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})_2]$  への構造変化に対応していることを示している。そのビス HIm 錯体の吸収極大は、451, 619, 745 nm であった。従って、その Soret バンドは対応するビス CN 錯体の Soret バンドよりも 26 nm 小さい。



**Figure 59.** UV-Vis spectral change when 0 – 1 equivalent of  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  was added to the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  at R.T [59].



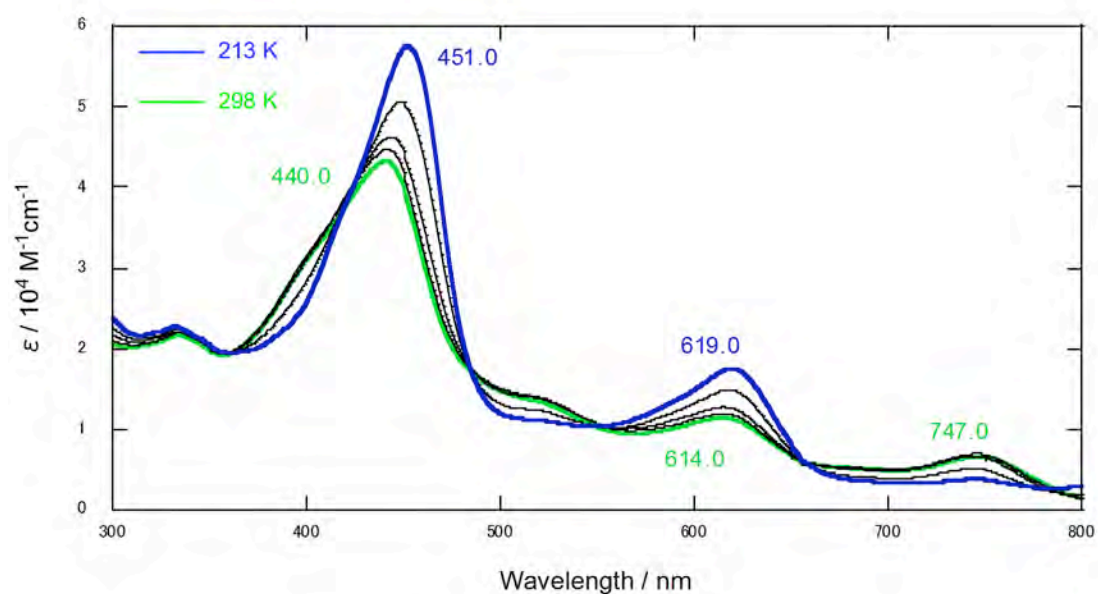
**Figure 60.** UV-Vis spectral change when 1 – 120 equivalent of  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  was added to the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  at R.T [59].



**Figure 61.** UV-Vis spectra of [Fe(obpcz)] measured after the addition of 50 equiv.

of

ligands(L) such as HIm, 1-MeIm, DMAP, Py, 4-CNPy, and <sup>t</sup>BuNC in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at R.T [59].



**Figure 62.** UV-Vis spectra of [Fe(obpcz)] measured after the addition of 1000

equiv.

of HIm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 and 213 K [59].

### iii. $^1\text{H}$ NMR スペクトル

#### ①. $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ の $^1\text{H}$ NMR スペクトル

Figure 63(a)は、298 K の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液中で測定した  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。およそ 8 ppm (7.5, 7.9, 8.2, 8.8 ppm) の 4 本のブロードなシグナルと共に、分解能の悪い 11-13 ppm のシグナルが現われた。Goldberg らは EPR スペクトルに基づいて、77 K の氷結トルエン中、 $g_{\perp}$  と  $g_{\parallel}$  の値がそれぞれ 4.0 と 2.0 であることから、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  が中間スピン状態 ( $S = 3/2$ ) であることを確認した[35]。後のセクションで述べるが、Mössbauer スペクトルにおいて、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  のサンプルが 77 – 295 K において  $S = 3/2$  を維持することを確認している。さらに、これまでに報告したように、構造的にもよく似たポルフィラジンの鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) は、それぞれ  $S = 3/2$  であり、他の研究者もそのように報告している[10, 21]。その中でもヨウ化物錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{I}]$  は特に純粋な中間スピン状態を維持し、その  $^1\text{H}$  NMR 化学シフトは、298 K で  $o\text{-H}$  (6.10 ppm),  $m\text{-H}$  (11.74 ppm) であったことを報告した。これらの理由から、得られたブロードなシグナルは、7.5 – 8.8 ppm ( $o\text{-H}$ ), 11 – 13 ppm ( $m\text{-H}$ ) と帰属することができ、 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中 298 K で  $S = 3/2$  であることを示している。

#### ②. テトラブチルアンモニウムシアニドの添加

Figure 63(b)は、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に、1.0 当量の  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加えた時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。298 K で 12.64, 11.08, 9.88, 7.28 ppm に観測した 4 本の鋭いシグナルは、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  の  $m\text{-H}$  シグナルに割り当てることができる。3 本のブロードな  $o\text{-H}$  シグナルが、より高磁場 (8.50, 2.85, -4.58 ppm) に観測した。4 本目の化学シフトは、 $\text{Bu}_4\text{NCN}$  の強いブチルシグナルの存在により隠れている。実際に温度を変化させながら測定していくと、対応する  $o\text{-H}$  のシグナルが出現することを確認した。

よって、298 K におけるブチルシグナル中に隠れた  $\sigma$ -H シグナルを、Curie プロットのデータから 1.50 ppm 付近と決定した。得られた  $\sigma$ -H と  $m$ -H のシグナルは、どのベンゼン環由来のものかわからない。そこで、その相関関係を調べるため、COSY スペクトルを測定した(Figure 64)。その結果、12.64 ppm と -4.58 ppm の間に相関ピークを示した。同様に、11.08, 9.88, 7.28 ppm にあるその  $m$ -H シグナルは、それぞれ 1.50, 2.85, 8.50 ppm にあるその  $\sigma$ -H シグナルと関連がある。従って、4 つのフェニル環の ( $\sigma$ -H,  $m$ -H) シグナルの化学シフト (ppm) は、(-4.58, 12.64), (1.50, 11.08), (2.85, 9.88), (8.50, 7.28) であり、それは  $C_p$  原子にあるスピン密度が、フェニル基のプロトンの化学シフトに影響を及ぼすものと考えることができる。すなわち、その  $C_p$  原子は大きなスピン密度を持ち、それぞれ  $\sigma$ -H と  $m$ -H シグナルは、より高磁場及び低磁場シフトを生じさせている。その  $\sigma$ -H と  $m$ -H の化学シフトの平均は、それぞれ 2.07 と 10.22 ppm だった。その高磁場シフトした  $\sigma$ -H と低磁場シフトした  $m$ -H シグナルの存在について、1.0 当量の  $CN^-$  イオンを添加した間はずっと維持している。

さらに、テトラブチルアンモニウムシアニドを徐々に添加していくと、4 本の新しいシグナルが現われ、それらの強度は増加していった。3.0 当量の  $CN^-$  を加えたとき、モノ CN 錯体に関するそのシグナルは完全に消失し、ビス CN 錯体に関するシグナルのみが Figure 63(c)に示すように得られた。モノ CN からビス CN 錯体へ構造が変化していくことに伴い、4 本の  $m$ -H シグナルが高磁場にシフトし、11.21, 9.39, 6.33, 6.07 ppm に現れた。また、4 本のブロードな  $\sigma$ -H シグナル大きくシフトし、9.28, 6.51, 4.64, -7.00 ppm に現れた。モノ CN 錯体の場合と同様に、その COSY スペクトルは、 $\sigma$ -H と  $m$ -H シグナルの間の相関関係 4.64 と 9.39 ppm, 6.51 と 6.07 ppm, 9.28 と 6.33 ppm を示した(Figure 65)。けれども -7.00 ppm の  $\sigma$ -H シグナルと 11.21 ppm の  $m$ -H シグナルの間の相関ピークは観測されなかったが、それらは同じフェニル環に属しているはずである。従って、 $\sigma$ -H と  $m$ -H シグナルの化学シフトの平均値は、モノ

CN 錯体について示した, それぞれ 2.07 と 10.22 ppm から, ビス CN 錯体になることによって, 3.33 と 8.25 ppm へと変化した。その結果は, 2 つ目の CN<sup>-</sup> イオンがコロラジン錯体に配位することで, C<sub>β</sub> 原子のスピン密度が減少したことが考えられ, そのスピン状態は, d<sub>z</sub><sup>2</sup> 軌道が不安定化することで,  $S = 3/2$  から  $S = 1/2$  へと変化したことが同様に考えられる。この錯体が d<sub>x</sub> 型 : (d<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> 或いは d<sub>xy</sub> 型 : (d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>4</sup>(d<sub>xy</sub>)<sup>1</sup> のどちらの電子状態で存在しているのかは, 後に議論するつもりである。

Figure 66(a)(b) に, [Fe(obpcz)(CN)]<sup>-</sup> (blue lines) と [Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (red lines) の (a)*o*-H, (b)*m*-H に対する Curie plots のデータを示した。その *o*-H シグナルによって得られた直線の平均をとり, その傾きを調べると [Fe(obpcz)(CN)]<sup>-</sup> と [Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> に関してそれぞれ -2200 ppm K と -1400 ppm K であった。*m*-H シグナルについては, それぞれ +770 ppm K と +230 ppm K であった。モノ CN 錯体からビス CN 錯体への構造変化における, Curie の傾きの絶対値の減少は, C<sub>β</sub> 原子のスピン密度が, モノ CN 錯体, ビス CN 錯体の順に減少し, スピン状態が  $S = 3/2$  から  $S = 1/2$  へ変化することを示している。

### ③. その他の配位子の添加

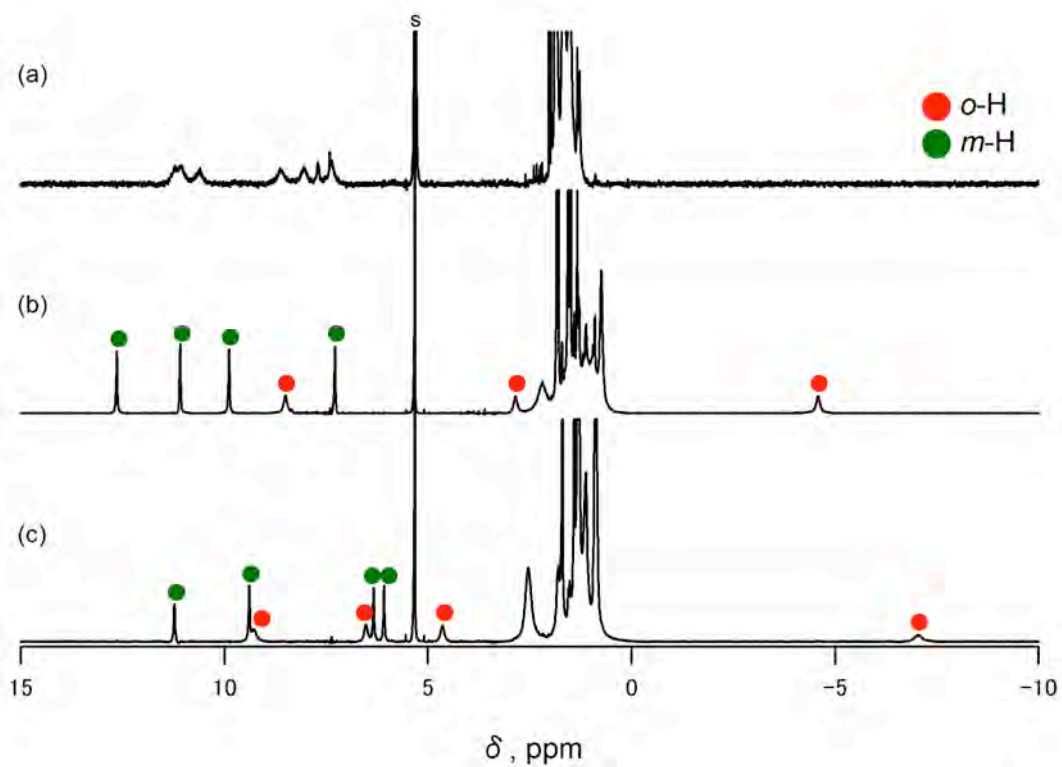
Figure 67 は, [Fe(obpcz)] の CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液に 50 当量の HIm を加えることで得られた *m*-H シグナルの Curie plots である。その結果として, 300 – 250 K の温度範囲において湾曲を示し, さらに低温では合理的に良い直線性を示した。この原因は, 5 配位  $S = 3/2$  から 6 配位  $S = 1/2$  のスピン状態における変化の観点から説明することができる。1-MeIm を加えた場合も 260 K で湾曲し, 低温では直線性を示した(Figure 68)。HIm 錯体と比較して, DMAP を加えることで得られた *m*-H シグナルの Curie plots を Figure 69 に示す。HIm の時とは異なり, その湾曲はより低温, すなわち 250 K 以下で始まった。同様に, Py を加えることで得られた *m*-H シグナルの Curie plots を Figure 70 に

示す。このデータからも湾曲が確認され、それは 200 K 以下で始まった。これらの Curie plots の湾曲は、軸配位子が HIm から DMAP、そして Py へと変化していくことで、より低温へとシフトしている。軸配位子の配位力の強さは  $\text{HIm} > \text{DMAP} > \text{Py}$  であることから、配位力の弱い配位子ほど低温で、5 配位  $S = 3/2$  から 6 配位  $S = 1/2$  のスピン状態における変化が起こると言える。対照的に、4-CNPy と  $^t\text{BuNC}$  錯体の場合、Figure 71, 72 に示すように、測定した温度範囲、すなわち 308 – 193 K において良い直線を示し、その錯体が  $S = 3/2$  スピン状態を維持することを示している。

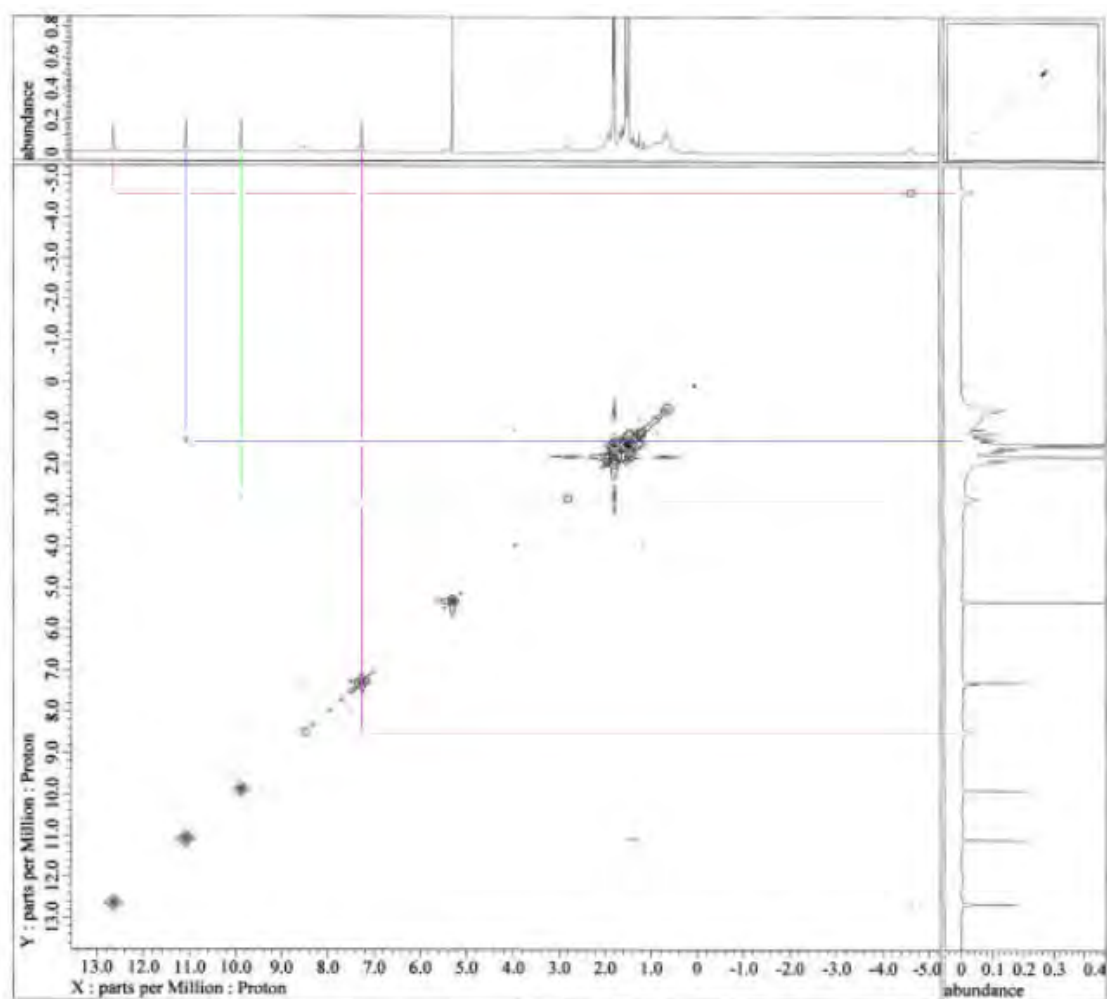
#### ④. 化学シフト

Table 8 は 298 K と 193 K の温度において、50 当量の配位子(HIm, 1-MeIm, DMAP, Py, 4-CNPy,  $^t\text{BuNC}$ ) の存在下で測定した、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ の  $^1\text{H}$  NMR 化学シフト、及びモノ CN 錯体とビス CN 錯体の化学シフトを示す。Curie plots データから明らかになった通りで、ビス CN 錯体を除くすべての錯体は、298 K で 5 配位の  $S = 3/2$  スピン状態をとる。 $S = 3/2$  錯体は、3 本の  $m\text{-H}$  シグナルが低磁場シフトしていることと、4 本目の  $m\text{-H}$  シグナルが反磁性領域に現れることが特徴である。対照的に、ビス CN 錯体は 298 K で  $S = 1/2$  をとり、低磁場の位置に 2 本のシグナルを示し、他の 2 本のシグナルは僅かに高磁場の位置に現れる。温度を 193 K に下げた時、HIm, 1-MeIm, DMAP 錯体は 6 配位低スピン状態をとる、それらの  $m\text{-H}$  シグナルは、低磁場シフトした 2 本と、僅かに高磁場シフトした 2 本の位置に現れ、ビス CN 錯体の化学シフトの値にかなり近い。対照的に、Py, 4-CNPy,  $^t\text{BuNC}$  錯体は、193 K でさえも 5 配位の  $S = 3/2$  スピン状態を示し、それはモノ CN 錯体の化学シフトの値と類似していることから証明できる。

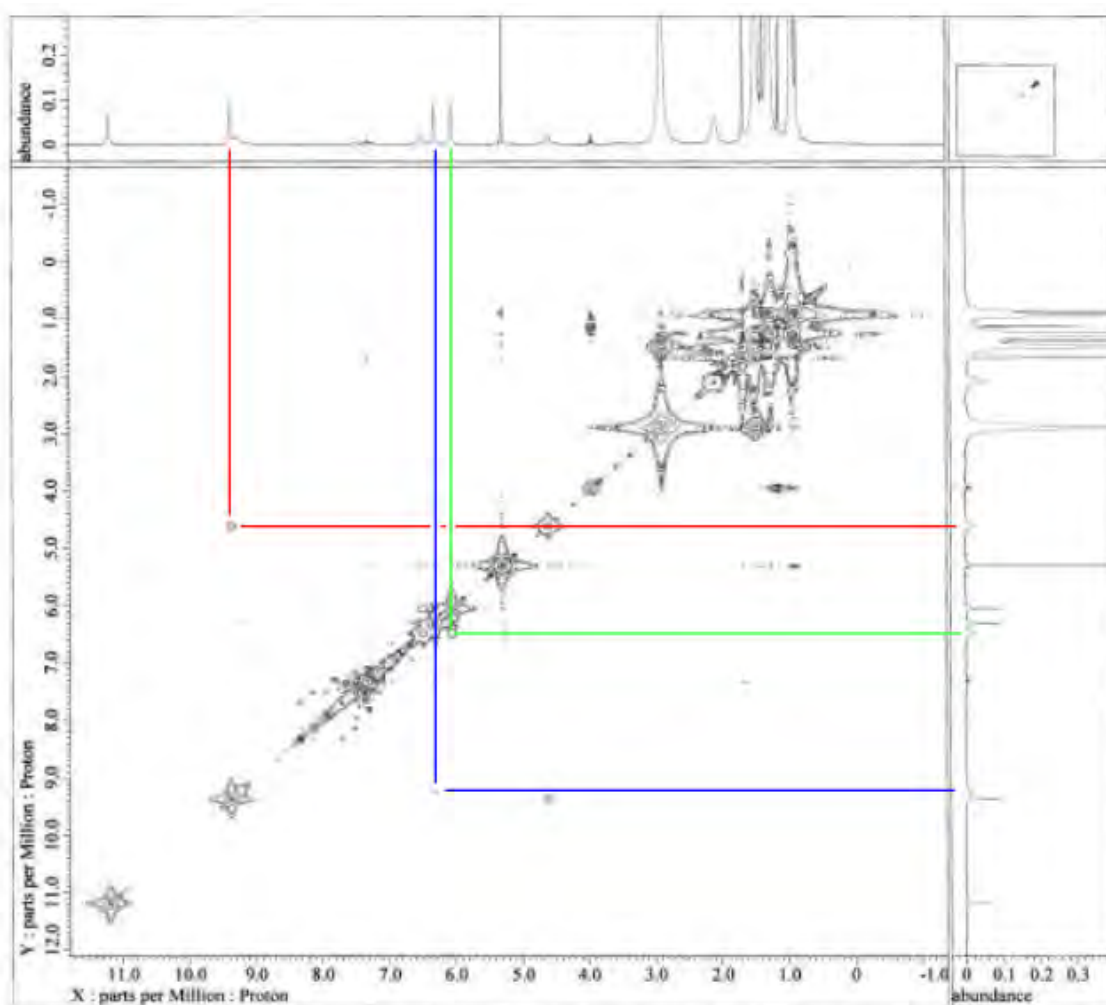




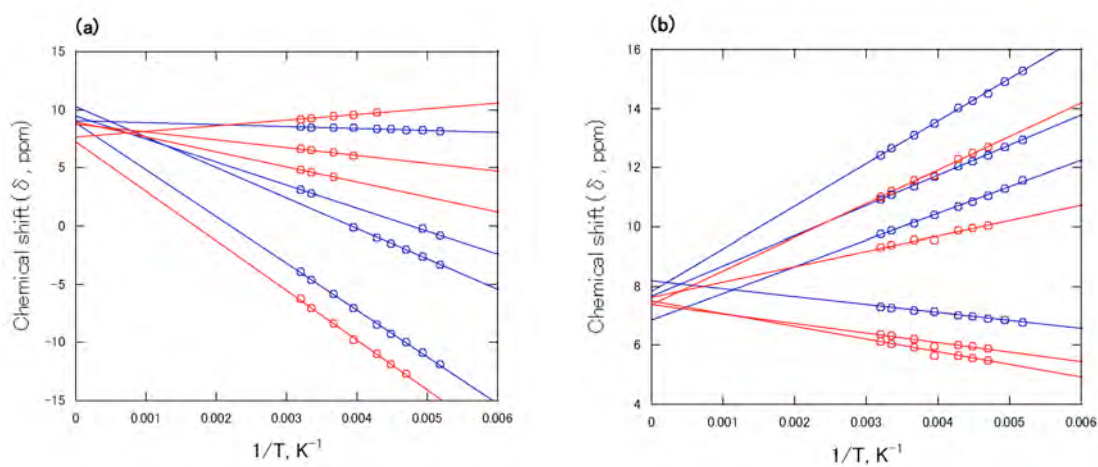
**Figure 63.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$ , (b)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$ , and (c)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  taken in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K. Red and green circles indicate the  $o\text{-H}$  and  $m\text{-H}$  signals, respectively [59].



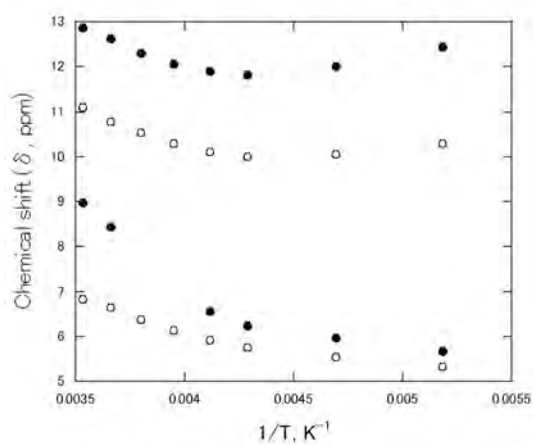
**Figure 64.** COSY spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  taken in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K [59].



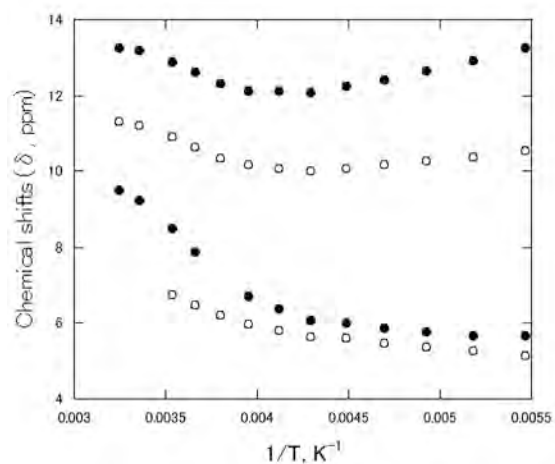
**Figure 65.** COSY spectrum of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  taken in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K [59].



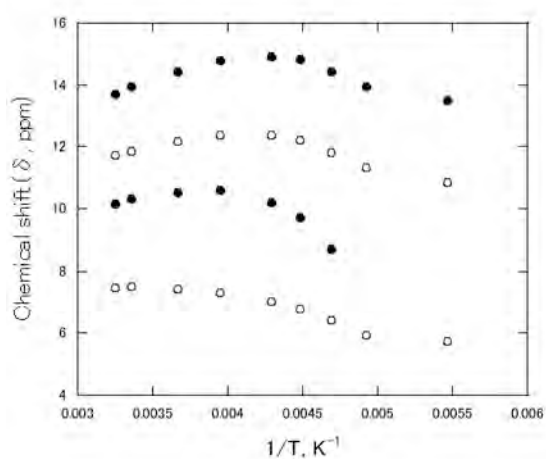
**Figure 66.** Curie plots of the (a) *o*-H and (b) *m*-H signals in [Fe(obpcz)(CN)]<sup>-</sup> (blue lines) and [Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (red lines) [59].



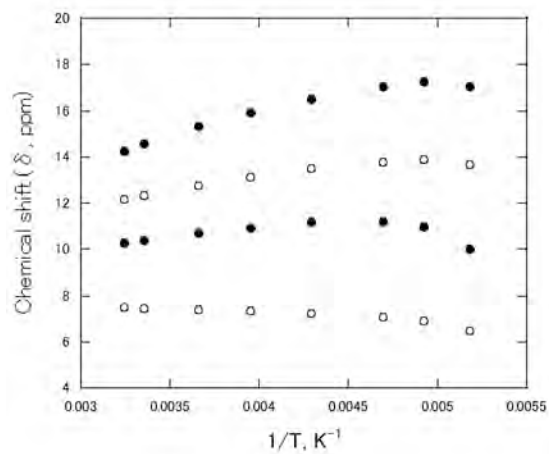
**Figure 67.** Curie plots of the *m*-H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of HIm to the CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the [Fe(obpcz)] [59].



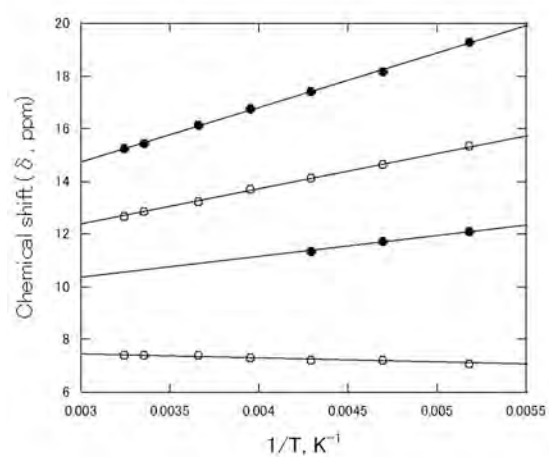
**Figure 68.** Curie plots of the  $m$ -H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of 1-MeIm to the  $CD_2Cl_2$  solution of the  $[Fe(obpcz)]$  [59].



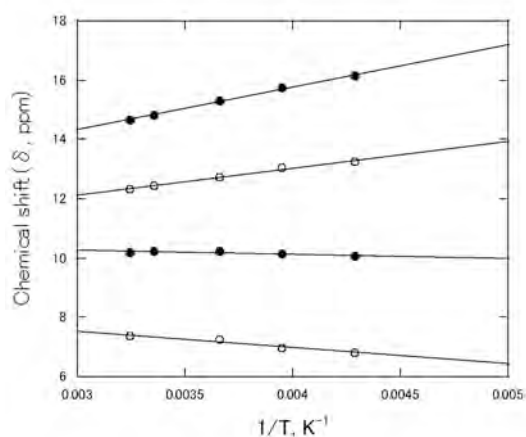
**Figure 69.** Curie plots of the  $m$ -H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of DMAP to the  $CD_2Cl_2$  solution of the  $[Fe(obpcz)]$  [59].



**Figure 70.** Curie plots of the  $m$ -H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of Py to the  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution of the  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  [59].



**Figure 71.** Curie plots of the  $m$ -H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of 4-CNPy to the  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution of the  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  [59].



**Figure 72.** Curie plots of the *m*-H signals of the complex obtained by the addition of 50 equiv of *t*BuNC to the CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the [Fe(obpcz)] [59].

**Table 8.** <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of [Fe(obpcz)(L)]\* and [Fe(obpcz)(L)<sub>2</sub>]\* at 298 and 193 K together with their spin state [59].

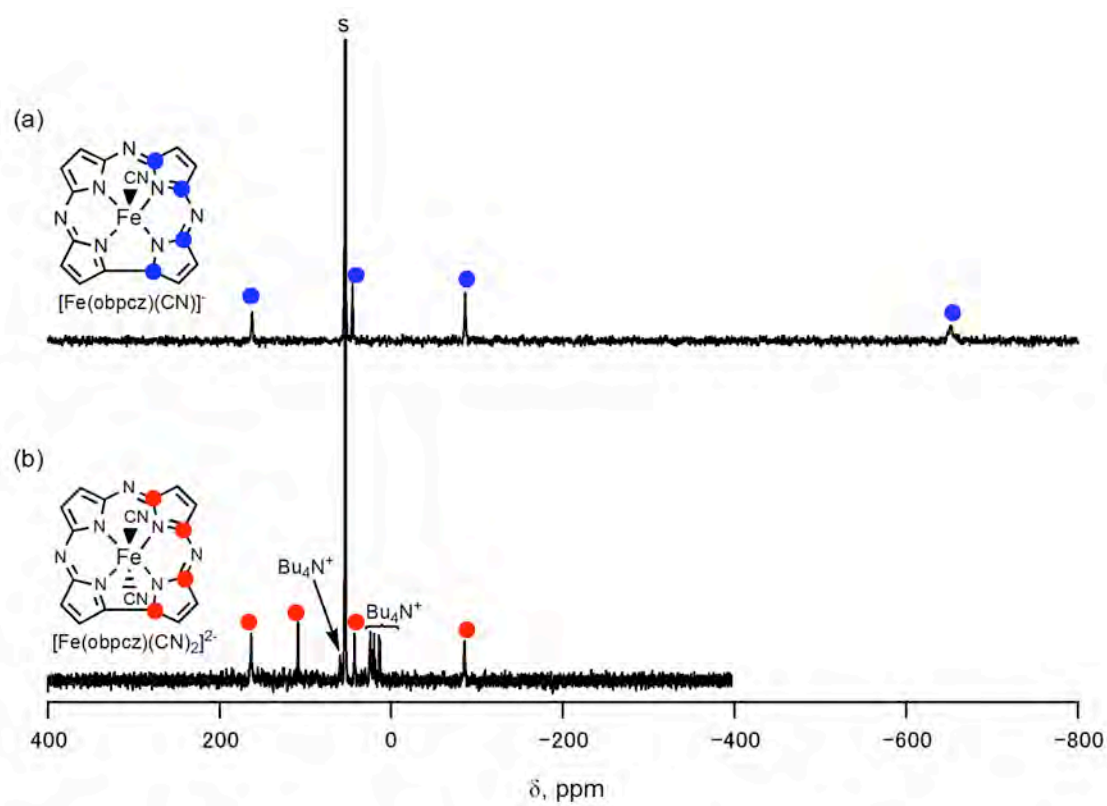
Ligands	<sup>1</sup> H NMR (298 K, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )						Spin state	<sup>1</sup> H NMR (193 K, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )						Spin state
	o-H		m-H		<sup>t</sup> Bu			o-H		m-H		<sup>t</sup> Bu		
CN <sup>-</sup>	8.50	2.85	12.64	11.08	1.82	1.80	S = 3/2	8.13	-0.83	15.27	12.96	1.89	1.83	S = 3/2
	1.50	-4.58	9.88	7.28	1.55	1.49		-3.31	-11.91	11.56	6.79	1.53	1.30	
(CN <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	9.28	6.51	11.21	9.39	1.70	1.40	S = 1/2	10.15	5.27	13.26	10.31	1.67	1.30	S = 1/2
	4.64	-7.00	6.33	6.07	1.29	0.90		2.31	-14.82	5.73	5.26	1.20	0.54	
HIm	8.03	—	13.21	11.34	1.83	1.71	S = 3/2	9.74	—	12.44	10.29	1.60	1.19	S = 1/2
	0.28	-5.52	9.71	7.14	1.52	1.40		—	-11.56	5.68	5.31	1.08	0.51	
1-Melm	8.75	—	13.18	11.22	1.86	1.80	S = 3/2	10.04	5.79	12.94	10.39	1.15	1.61	S = 1/2
	1.01	-6.12	9.22	—	1.52	1.45		—	-13.53	5.68	5.26	1.22	0.52	
DMAP	9.46	—	13.94	11.85	2.10	1.88	S = 3/2	9.41	—	13.74	11.10	1.35	1.66	S = 1/2(major)
	0.04	-6.02	10.31	7.51	1.68	1.62		0.78	-14.00	—	5.84	1.26	0.72	
Py	—	—	14.74	12.38	2.16	1.89	S = 3/2	9.22	0.88	17.04	13.68	2.16	1.89	S = 3/2(major)
	-1.25	-7.70	10.40	—	1.68	1.59		-4.48	-16.02	10.04	6.48	1.51	1.38	
4-CNPy	8.05	3.48	15.46	12.88	2.26	1.93	S = 3/2	8.25	-1.71	19.32	15.33	2.54	2.00	S = 3/2
	-2.36	-9.22	10.51	7.39	1.71	1.60		-7.56	-18.00	12.09	7.08	1.65	1.65	
<sup>t</sup> BuNC	10.01	—	14.83	12.44	2.15	1.89	S = 3/2	10.22	—	17.46	14.09	2.08	1.93	S = 3/2
	-1.41	-8.21	10.23	7.34	1.65	1.58		-5.31	-16.58	9.97	6.34	1.62	1.47	

#### iv. $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル

テトラブチルアンモニウムシアニドの添加

Figure 73(a)(b) は, ピロール  $\alpha$  位の炭素原子を  $^{13}\text{C}$ -enrich した 5 配位  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  と 6 配位  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  について,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中 298 K で測定した  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルである。 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  の  $\text{C}_\alpha$  シグナルは幅広く広がっており, それらは 162, 50, -79, -625 ppm に現れた。同様に,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  の  $\text{C}_\alpha$  シグナルが 163, 105, 40, -87 ppm に観測した。従って, モノ CN 錯体及びビス CN 錯体の  $\text{C}_\alpha$  化学シフトの平均値を計算したところ, それぞれ -123 ppm と 55 ppm であった。これまでに報告した, 鉄ポルフィラジンのハロゲン化物錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) は, いずれも中間スピン状態であり, その  $\text{C}_\alpha$  化学シフトの値は -134 ~ -252 ppm であった。また, 鉄ポルフィラジンのビス CN 錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  は低スピン状態であり, その  $\text{C}_\alpha$  化学シフトの値は 53 ppm であった。これらの結果から,  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  と  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  はそれぞれ  $S = 3/2$  と  $S = 1/2$  をとることを示している[6]。





**Figure 73.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  and (b)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 298 K [59].

## v. EPR スペクトル

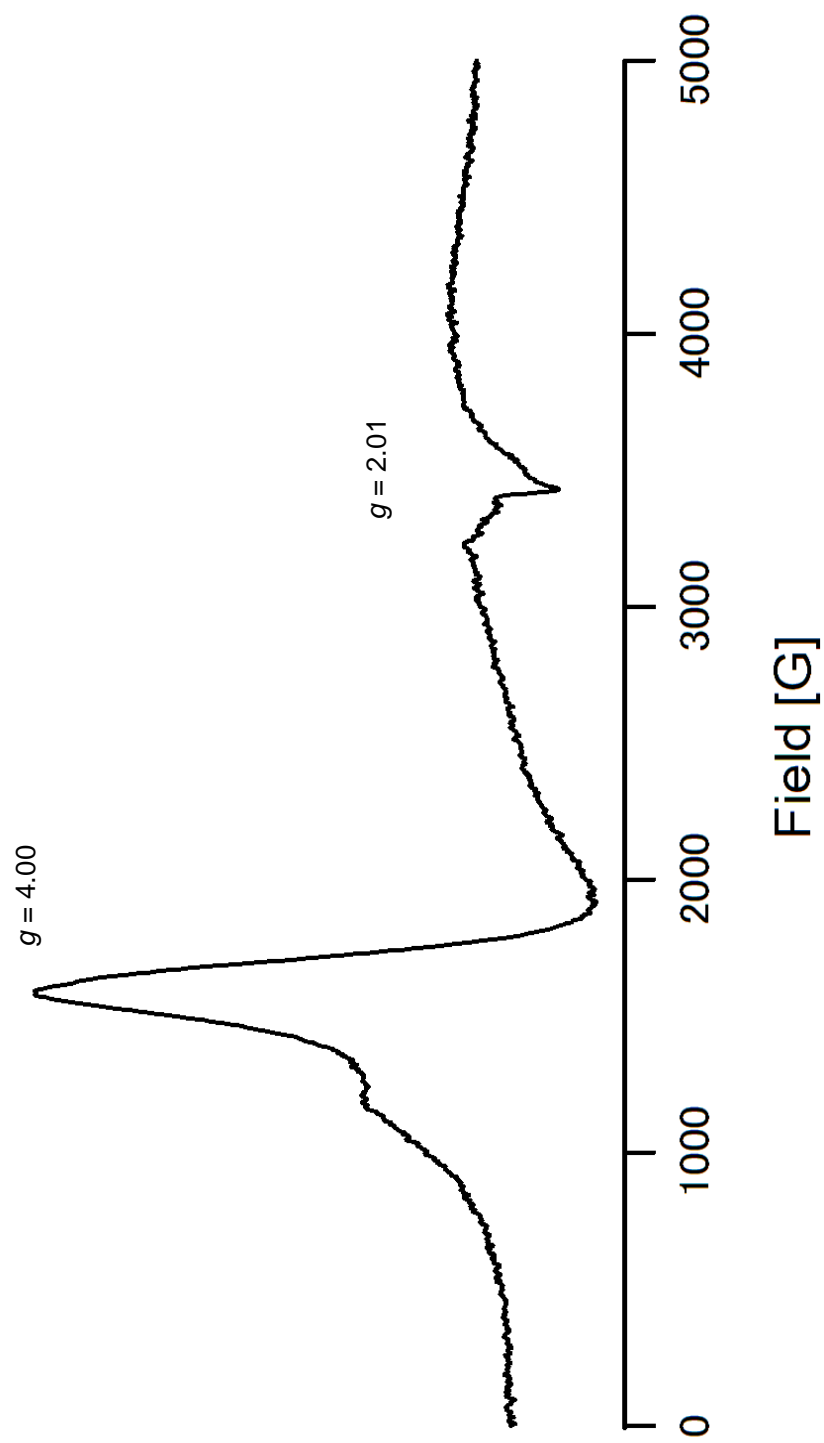
Figure 74 は、固体状態における[Fe(obpcz)]について 4.2 K で測定した EPR スペクトルである。その  $g$  値は( $g$ ,  $g_{\parallel}$ ) = (4.00, 2.01)であることから、鉄(III)の中間スピン状態であることを示している。この錯体はトルエン中でも  $g$  値が( $g$ ,  $g_{\parallel}$ ) = (4.0, 2.0)となり、EPR シグナルがブロードである理由は、中間スピン状態が主ではあるが、若干の高スピン状態( $S = 5/2$ )の寄与が含まれていることを Goldberg らは報告している[35]。

Figure 75 は、50 当量の配位子(HIm, DMAP,  $\text{CN}^-$ , Py, 4-CNPy,  $t\text{BuNC}$ )を、[Fe(obpcz)]のトルエン溶液中にそれぞれ加えることによって得た、錯体の EPR スペクトルである。室温で測定した UV-Vis スペクトルの結果で明らかになったように、 $\text{CN}^-$  イオンだけが[Fe(obpcz)]の鉄(III)に結合してビス付加体を形成するのに対し、その他の配位子についてはモノ付加体を形成する。しかしながら、50 当量の配位子を加えて 15 K の温度下で測定した EPR スペクトルは、全ての錯体についてはっきりと分裂したロンビック型を示し、それは 6 配位低スピン[Fe(obpcz)(L)<sub>2</sub>]\* を形成することを示している。これらの錯体の  $g$  値は Table 9 に記載した。Py と DMAP 錯体における  $g$  値は、Goldberg らによって報告された値と基本的に同じだった[35]。

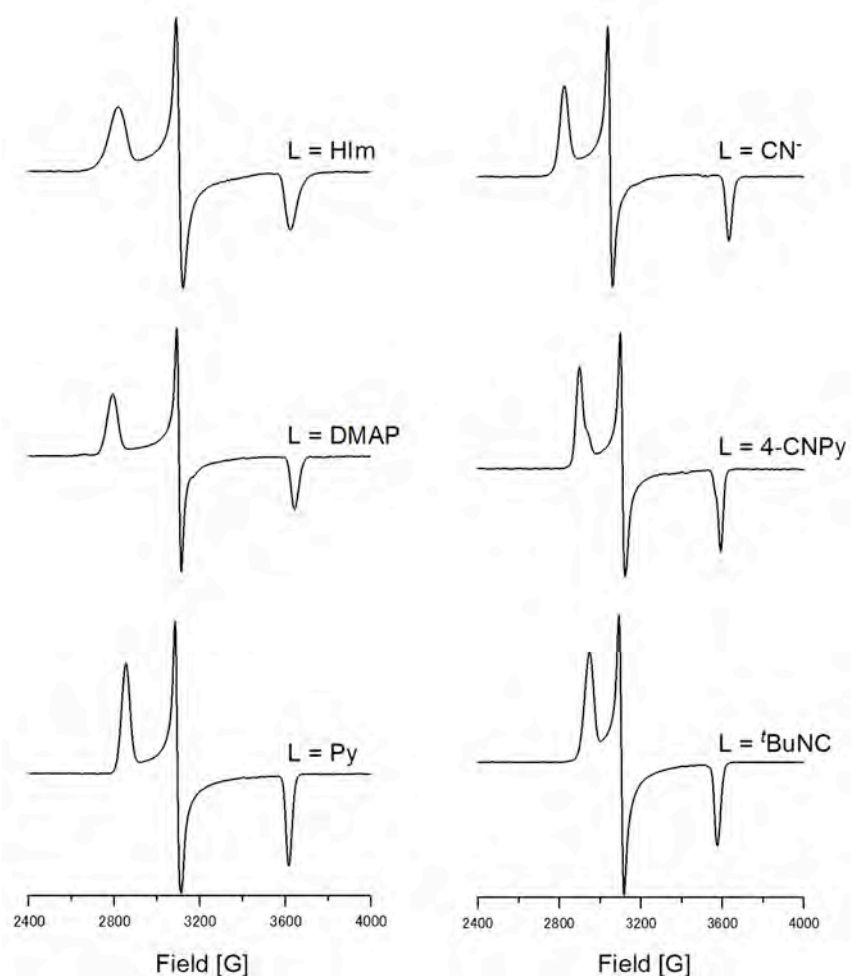
そこで私は、少量の配位子(L)を加えた場合、15 K で 5 配位[Fe(obpcz)L]を形成し、それは中間スピンのシグナルを示すのではないかと考えた。しかしながら、僅か 3 当量の配位子(L) の存在下で測定した[Fe(obpcz)]の EPR スペクトルは、いずれもロンビック型を示し、それは Figure 75 に示したものと同じだった。つまりこの結果から、温度が 15 K のように極端に低い場合、全ての配位子において 6 配位構造となることを示している。

軸対称( $D_{4h}$  or  $C_{4v}$ )を有する、鉄(III)低スピン錯体の場合、その EPR スペクトルは三つのカテゴリーに分類することができる。錯体の電子状態が  $d$  型( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )<sup>3</sup> 基底状

態であるのだとすれば, EPR のスペクトルパターンは, 大きい  $g_{\max}$  型, 或いはロンビック型を示し, それらは軸配位子の配向に依存する。従って, その低スピン錯体は, 垂直に並んだ平面配位子(イミダゾールやピリジン等), 或いは直線配位子(シアニドやイソシアニド等)を持つ場合, 大きい  $g_{\max}$  型を示す。けれども, その低スピン錯体が平行に並んだ平面配位子を持つ場合, ロンビック型を示す。対照的に, 錯体の電子状態が  $d_{xy}$  型( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>4</sup>( $d_{xy}$ )<sup>1</sup> 基底状態であるのだとすれば, EPR のスペクトルパターンは, アキシヤル型を示し, その  $g_i$  の値は 2.6 よりも小さい[60]。しかしながら  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{L})_2]^+$  の場合, そもそもコロラジン環は, ポルフィリン環やポルフィラジン環と比較して, 環の対称性が低下している。つまり, 環に垂直な  $C_4$  軸を持っていないことから, 錯体の電子状態に関係なくロンビック型を示すこととなる。従って, EPR のスペクトルパターンからは, 単純に錯体の電子基底状態を決定できない。



**Figure 74.** EPR spectrum of [Fe(obpcz)] in solid state



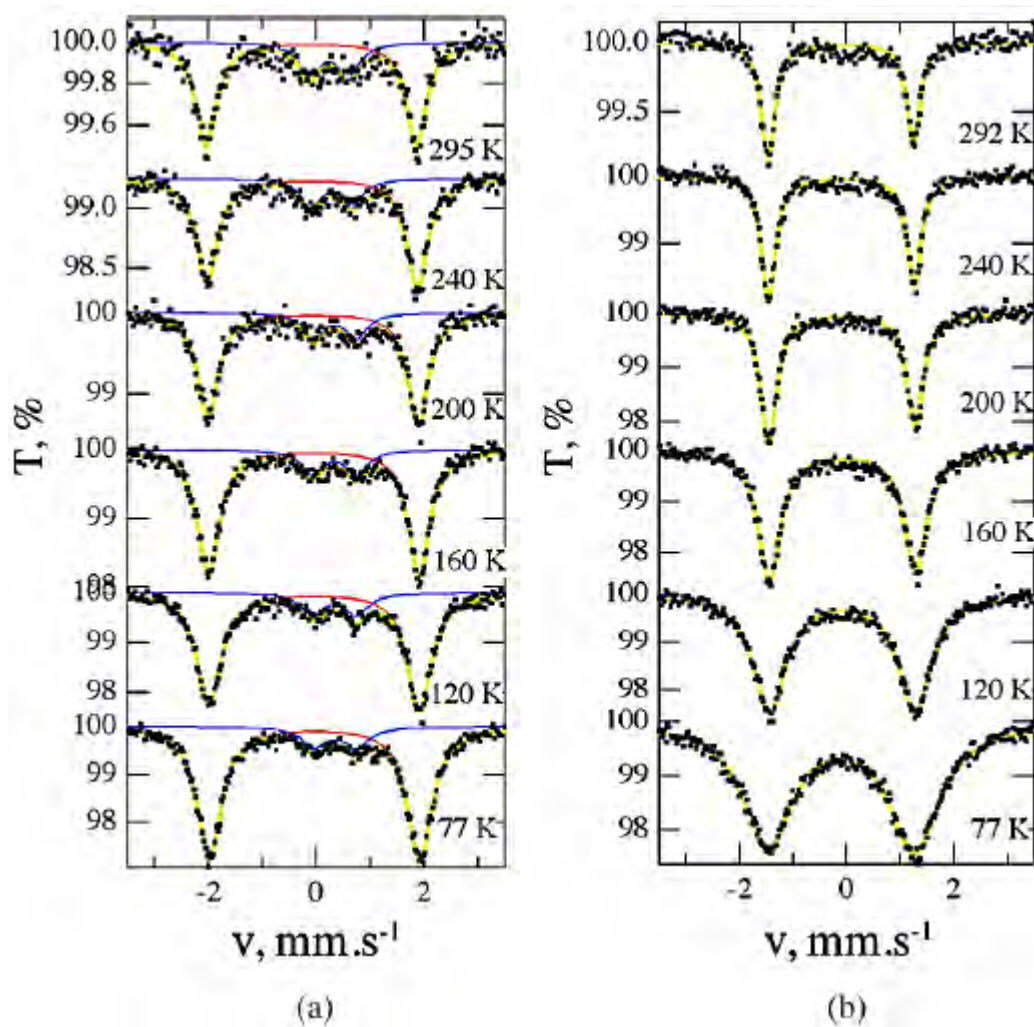
**Figure 75.** EPR spectra of the samples containing of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  and 50 equiv of various ligands(L) taken in frozen toluene solution at 15 K [59].

**Table 9.** EPR g values of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{L})_2]^*$  determined in frozen toluene solution at 15 K [59].

Ligands (L)	$g_1$	$g_2$	$g_3$
HIm	2.47	2.21	1.89
1-Melm	2.46	2.22	1.88
DMAP	2.48	2.22	1.89
CN <sup>-</sup>	2.44	2.26	1.89
Py	2.40	2.22	1.90
4-CNPy	2.38	2.21	1.90
<sup>t</sup> BuNC	2.36	2.21	1.92

## vi. Mössbauer スペクトル

Figure 76 は, (a)[Fe(obpcz)]と(b)(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>] の粉末サンプルについて測定した Mössbauer スペクトルである。測定温度は 77 – 295 K (b)については 292 K まで) の範囲で行った。Table 10 と 11 にこれらのパラメーターを記す。[Fe(obpcz)] の場合, その QS 値は温度に依存せず, 3.91 mm s<sup>-1</sup> を維持した。そしてその IS 値は 0.45 – 0.56 mm s<sup>-1</sup> を示したことから, この錯体のスピン状態は, Goldberg らが EPR 分光法に基づいて指摘したように[35],  $S = 3/2$  であることを強く示している[61, 62]。(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]の場合, その IS 値は 0.07 – 0.10 mm s<sup>-1</sup> であり, QS 値は 2.72 – 2.75 mm s<sup>-1</sup> だった。けれどもその QS 値は, 低スピン錯体に関する典型的な値と比較すると僅かに大きい。その結果は, コロラジン環によって引き起こされる非対称配位子場の観点から解釈することができた。



**Figure 76.** Mössbauer spectra of (a)  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  and (b)  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$  taken for the microcrystalline samples [59].

**Table 10.** Iron-57 Mössbauer parameters of [Fe(obpcz)] [59].

$T / \text{K}$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$I(\%)$		$\Gamma_{\text{exp}}^b / \text{mm s}^{-1}$		relative area
			$I_1$	$I_2$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	
295	0.03	3.91	0.46	0.46	0.50	0.49	75%
	0.36	0.73	0.46	0.46	0.17	0.17	25%
240	0.05	3.91	0.47	0.47	0.88	0.91	80%
	0.41	0.77	0.47	0.47	0.23	0.23	20%
200	0.06	3.91	0.45	0.45	1.3	1.4	81%
	0.48	0.78	0.45	0.45	0.31	0.31	19%
160	0.08	3.92	0.48	0.48	1.8	1.8	84%
	0.46	0.82	0.48	0.48	0.35	0.35	16%
120	0.09	3.91	0.54	0.54	2.3	2.3	84%
	0.46	0.82	0.54	0.54	0.43	0.43	16%
77	0.09	3.91	0.56	0.56	2.7	2.7	87%
	0.48	0.79	0.56	0.56	0.38	0.38	13%

<sup>a</sup> The isomer shift values are relative to  $\alpha$ -Fe foil at room temperature<sup>b</sup> The experimental line widths of the minor site are constrained to be equal.**Table 11.** Iron-57 Mössbauer parameters of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$  [59].

$T / \text{K}$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$I_1(\%)$	$I_2(\%)$	$\Gamma_{\text{exp}}^b / \text{mm s}^{-1}$
292	−0.10	2.72	0.83	0.72	0.31
240	−0.09	2.73	1.8	1.6	0.33
200	−0.08	2.75	2.4	2.1	0.37
160	−0.07	2.74	2.5	2.4	0.52
120	−0.07	2.72	2.4	2.4	0.76
77	−0.09	2.74	2.2	2.4	1.15

<sup>a</sup> The isomer shift values are relative to  $\alpha$ -Fe foil at room temperature.<sup>b</sup> The experimental line widths are set to be equal.

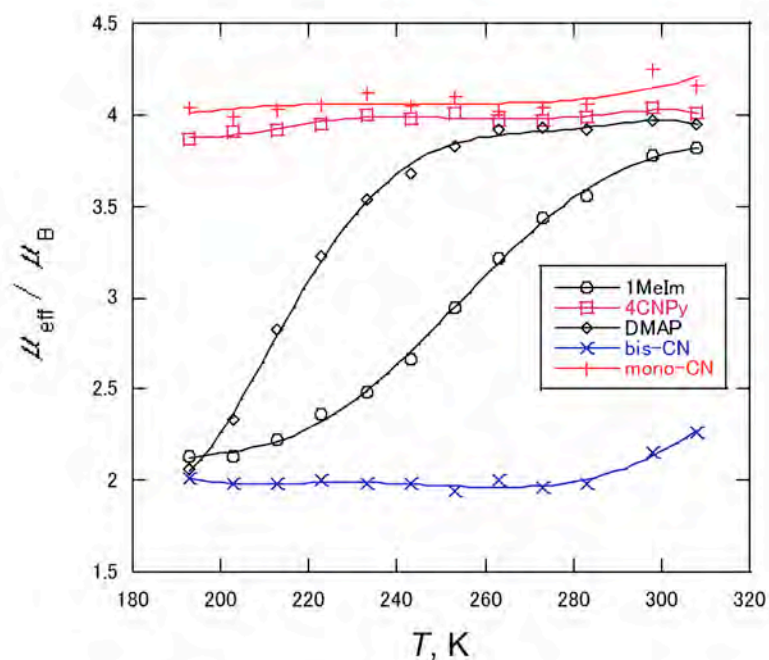


## vii. 有効磁気モーメント

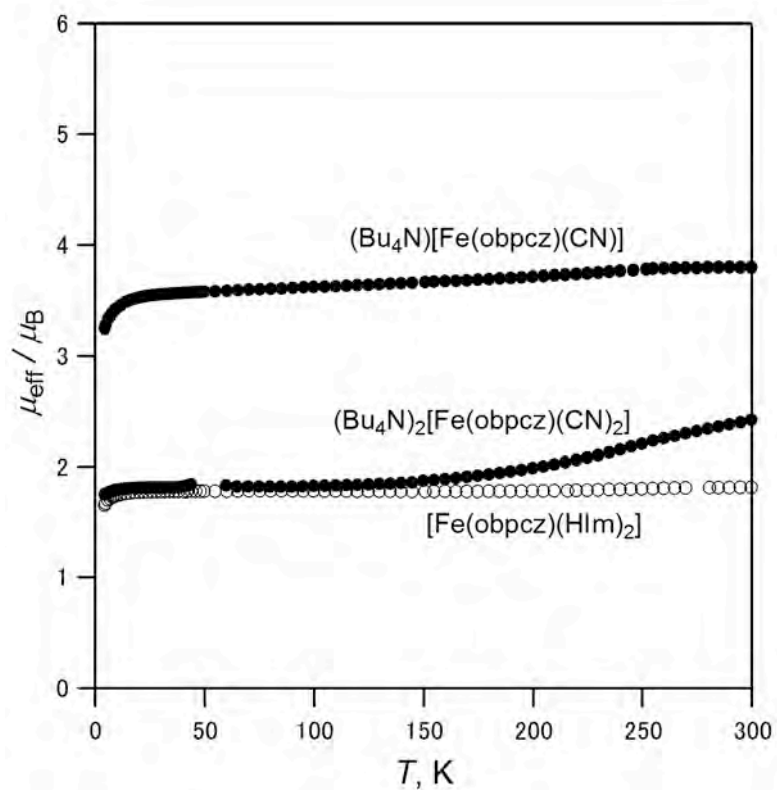
[Fe(obpcz)]の有効磁気モーメントは、それぞれの配位子 50 当量の存在下、 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液中で、Evans 法によって測定した。Figure 77 に示すように、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  の有効磁気モーメントは、193 – 298 K の温度範囲において  $2.0 \pm 0.1 \mu_B$  だった。その結果は、ビス CN 錯体が  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液中で  $S = 1/2$  を維持することを示している。Figure 68 や Figure 69 の Curie plots が湾曲していたように、1-MeIm 錯体と DMAP 錯体の Evans 法のデータは、どちらも温度の低下と共に、 $S = 3/2$  から  $S = 1/2$  へとスピン状態が変化した。それは 5 配位から 6 配位への構造変化を示唆する。対照的に、モノ CN 錯体や 4-CNPy 錯体は、193 K でさえも 5 配位構造  $S = 3/2$  を維持している。

Figure 78 は、モノ CN 錯体とビス CN 錯体の固体粉末サンプルにおける、有効磁気モーメントの温度依存性を示し、4.5 – 300 K の温度範囲について SQUID 磁気測定を行った結果である。[Fe(obpcz)]のジクロロメタン溶液に、3 当量の HIm を加えて単離したサンプルに関する有効磁気モーメントもまた Figure 78 に示した。予想していた通り、モノ CN 錯体は、300 K で  $3.79 \mu_B$  であり、 $S = 3/2$  に対応する有効磁気モーメントを幅広い温度範囲において示した。ビス CN 錯体については、150 K で  $1.87 \mu_B$  であり、それ以下の温度では  $S = 1/2$  に対応する有効磁気モーメントを示した。しかしながら、この錯体の有効磁気モーメントは、150 K 以上になると徐々に増加していき、300 K で  $2.42 \mu_B$  にまで達した。その結果は、温度が 150 K から 300 K に増加したとき、錯体のスピン状態が部分的に  $S = 3/2$  に変化したことを示している。けれどもその原因は、固体状態において 6 配位から 5 配位への配位構造というよりはむしろ、ビス CN 錯体に関するスピントスオーバーとみなすべきである。HIm 錯体は、その溶液中のデータと対比して、測定した温度範囲において  $S = 1/2$  のスピン状態を維持した。この原因は、ビス HIm 錯体が、3 当量の HIm を含む[Fe(obpcz)]の溶液から優先的に結晶化

したことを示している。実際に  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中に溶かしたそのサンプルを、室温で  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、 $S = 3/2$  スピン状態のシグナルを示した。



**Figure 77.** Effective magnetic moments of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})]$  determined by the Evans method in the presence of 50 equiv of  $\text{CN}^-$ , 1-MeIm, DMAP, and 4-CNPy in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution. Mono CN complex  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]^-$  obtained by the addition of 1.0 equiv of  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  to the  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution of  $\text{Fe}(\text{obpcz})$  [59].

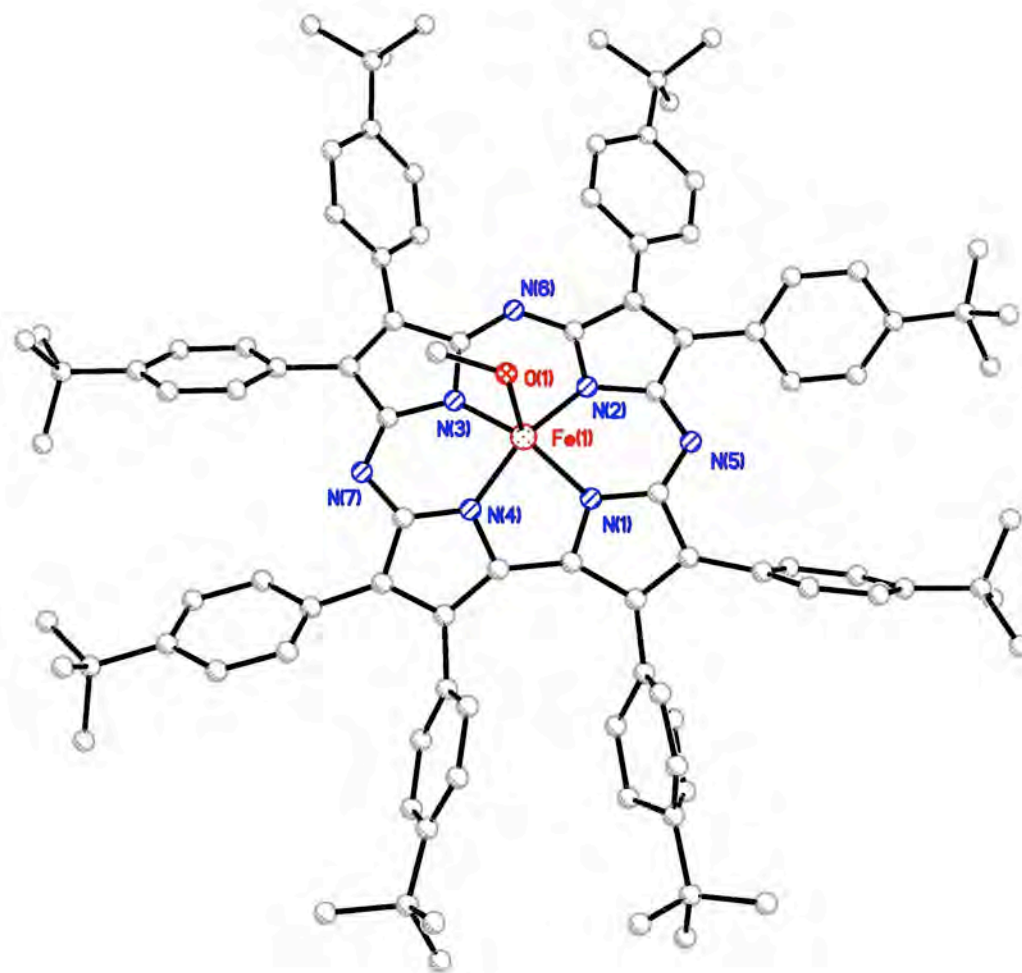


**Figure 78.** Temperature dependence of effective magnetic moments determined by the SQUID magnetometry for the microcrystalline samples of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ ,  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})]$ , and  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{HIm})_2]$  [59].

#### viii. 結晶構造

[Fe(obpcz)]のジクロロメタン溶液に過剰量の  $\text{Bu}_4\text{NCN}$  を加え、メタノールを重層させることにより、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ の単結晶作成を試みた。2年5ヶ月かけて得られた単結晶のX線結晶構造解析の結果は、鉄イオンがコロラジン環の4個のピロール窒素と配位し、軸位にメタノールが1分子配位した5配位四角錐型錯体  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$ であった(Figure 79)。Table 12–14 に結晶学的データを示す。得られた結晶構造のパッキング図から、単位格子中の分子の数は2である。結晶構造を Figure 80–82 に示す。b軸から見たac平面図は、コロラジン環がかなり近い距離に位置している。Figure 83 に示すように、軸位に配位したメタノールは、隣接するコロラジン環のメソ位の窒素原子と水素結合を形成している( $\text{O}(1)\cdots\text{N}(5\text{A})$  2.68(11) Å,  $\text{H}(1)\cdots\text{N}(5\text{A})$  1.71(11) Å,  $\text{O}(1)\cdots\text{H}(1)\cdots\text{N}(5\text{A})$  165(9)°,  $A(1-x, -y, z)$ )。Table 15 より中心の鉄イオンは、4個のピロール窒素平面からメタノール側へ0.3207 Åメタノール側に浮き出ている。また、コロラジン環の15原子( $\text{N}_{\text{pyrrole}}$ ,  $\text{N}_{\text{meso}}$ ,  $\text{C}_{\text{a}}$ )を平面として計算した場合、鉄イオンは0.3640 Åメタノール側に浮き出しており、コロラジン環全体(23原子)を平面として計算した場合、鉄イオンは0.3995 Åメタノール側に浮き出ている。コロラジン環の歪みは、最大でも平面から0.1974 Å程度であり、ほぼ平面構造であると言える。コロラジン環に対して *t*-ブチルフェニル基は、25.70–82.69° 傾いており、メソ位の窒素原子が無い場所に最も近い Phenyl 4 と Phenyl 8 が最も傾いていた(Table 16)。これは、メソ位の窒素原子が無いことで、コロラジンの2つのピロール環の距離が短くなるため、嵩高い *t*-ブチルフェニル基が立体反発を避けるように配置しているものと考えられる。Phenyl 2,3 と比べて Phenyl 6,7の方が大きく傾いていた。この原因は、軸配位したメタノールと隣接するコロラジンのメソ位の窒素原子の間に水素結合を形成しているためであると考えられる。また、 $\text{Fe}-\text{N}_{\text{pyrrole}}$  結合距離は、1.849(8) Å と 1.822(8) Å であっ

た。4-b-vii で報告した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$ 錯体の  $\text{Fe} - \text{N}_{\text{pyrrole}}$  結合距離(1.938(8) Å と 1.961(9) Å)よりも短いことから、鉄イオンは 3 価であり、5 配位コロラジン鉄錯体のスピン状態が鉄(III)の中間スピン状態( $S = 3/2$ )であることを支持している。



**Figure 79.** Molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles ( $^\circ$ ):  $\text{Fe}(1)-\text{O}(1)$  2.040(8),  $\text{Fe}(1)-\text{N}(1)$  1.871(7),  $\text{Fe}(1)-\text{N}(2)$  1.849(8),  $\text{Fe}(1)-\text{N}(3)$  1.865(8),  $\text{Fe}(1)-\text{N}(4)$  1.822(8);  $\text{O}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(1)$  106.3(4),  $\text{O}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(2)$  99.3(4),  $\text{O}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(3)$  93.8(3),  $\text{O}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(4)$  101.1(4),  $\text{N}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(2)$  90.0(4),  $\text{N}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(3)$  159.1(4),  $\text{N}(1)-\text{Fe}(1)-\text{N}(4)$  80.2(4),  $\text{N}(2)-\text{Fe}(1)-\text{N}(3)$  92.6(4),  $\text{N}(2)-\text{Fe}(1)-\text{N}(4)$  159.1(4),  $\text{N}(3)-\text{Fe}(1)-\text{N}(4)$  90.3(4).

**Table 12.** Crystal data for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)].

Empirical Formula	C <sub>97</sub> H <sub>108</sub> FeN <sub>7</sub> O
Formula Weight	1443.81
Crystal Color, Habit	black, platelet
Crystal Dimensions	0.200 X 0.180 X 0.010 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 14.976(4) \text{ \AA}$ $b = 15.537(2) \text{ \AA}$ $c = 18.015(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.16(2)^\circ$ $\beta = 90.17(3)^\circ$ $\gamma = 100.27(2)^\circ$ $V = 4107(2) \text{ \AA}^3$
Space Group	$P\bar{1}$
Z value	2
D <sub>calc</sub>	1.167 g/cm <sup>3</sup>
$F_{000}$	1546.00
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	2.356 cm <sup>-1</sup>

**Table 13.** Intensity measurements for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)].

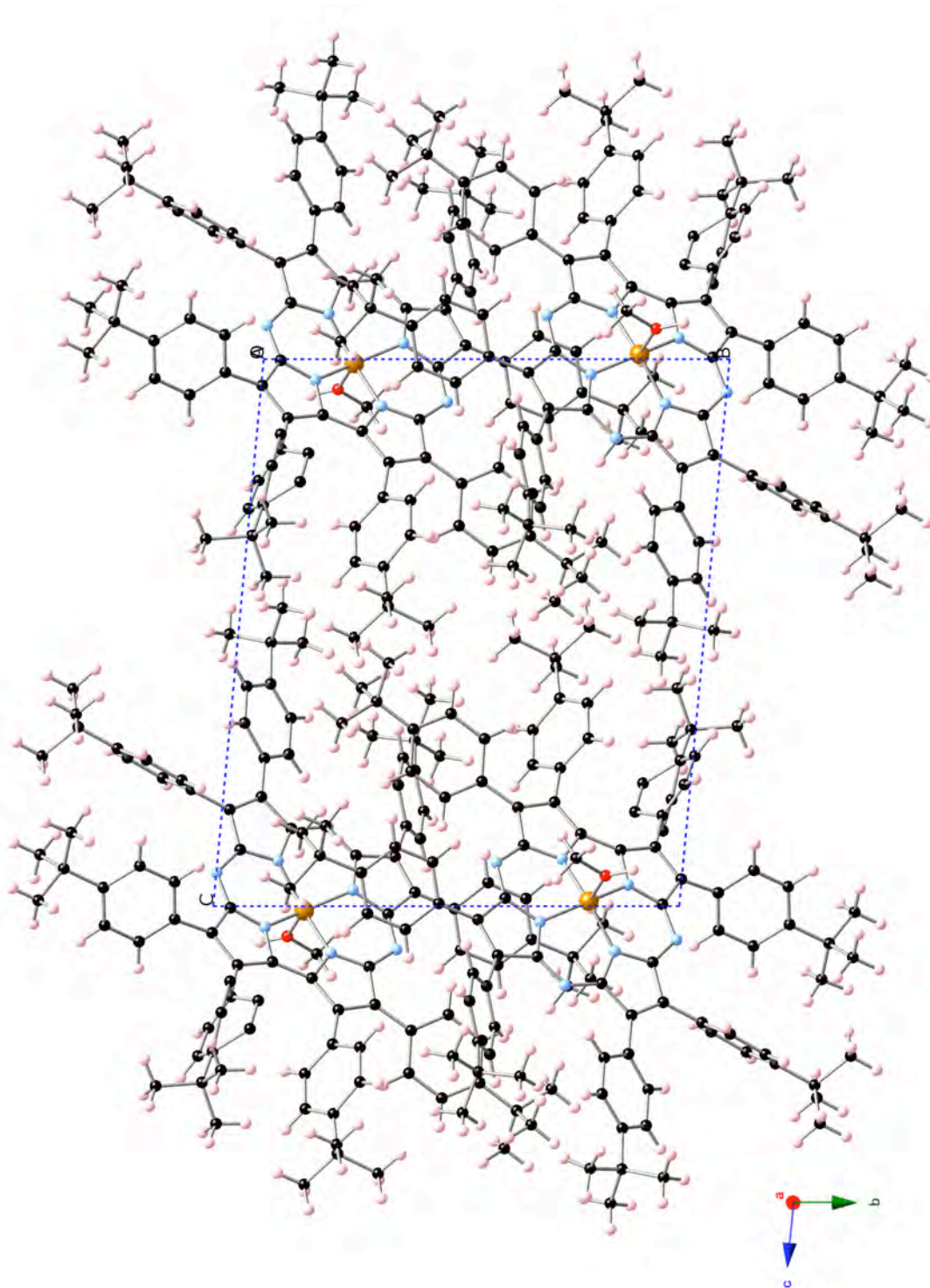
---

Diffractionmeter	R-Axis VII
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71075 Å)
Voltage, Current	45kV, 55mA
Temperature	-123.0°C
Detector Aperture	301 x 299 mm
Data Images	180 exposures
$\omega$ oscillation Range	0.0 - 180.0°
Exposure Rate	180.0 sec./°
Detector Swing Angle	0.00°
$\omega$ oscillation Range	0.0 - 180.0°
Exposure Rate	180.0 sec./°
Detector Swing Angle	0.00°
Detector Position	200.00 mm
Pixel Size	0.100 mm
$2\theta_{\text{max}}$	45.3°
No. of Reflections Measured	Total: 27397 Unique: 8216 ( $R_{\text{int}}$ = 0.0864)
Corrections	Lorentz-polarization Absorption (trans. factors: 0.583 - 0.998)

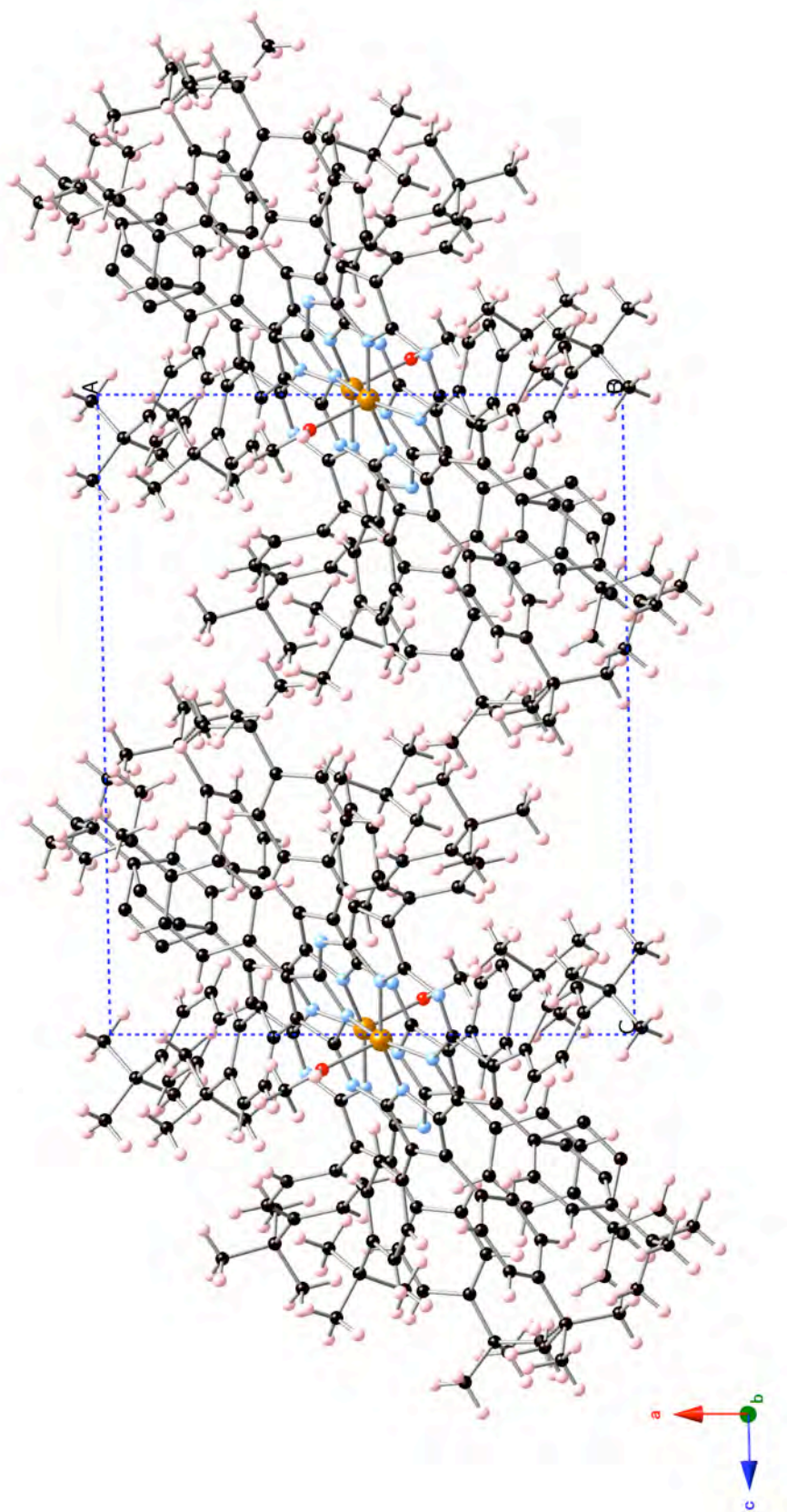
**Table 14.** Structure solution and refinement for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)].

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Function Minimized	$\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0479 \cdot P)^2 + 22.6181 \cdot P ]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$
2 $\theta_{\text{max}}$ cutoff	45.3°
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations (All reflections)	8216
No. Variables	957
Reflection/Parameter Ratio	8.59
Residuals: $R_1$ ( $I > 2.00\sigma(I)$ )	0.1325
Residuals: $R$ (All reflections)	0.1703
Residuals: $wR_2$ (All reflections)	0.2512
Goodness of Fit Indicator	1.280
Max Shift/Error in Final Cycle	0.280
Maximum peak in Final Diff. Map	0.42 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.45 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

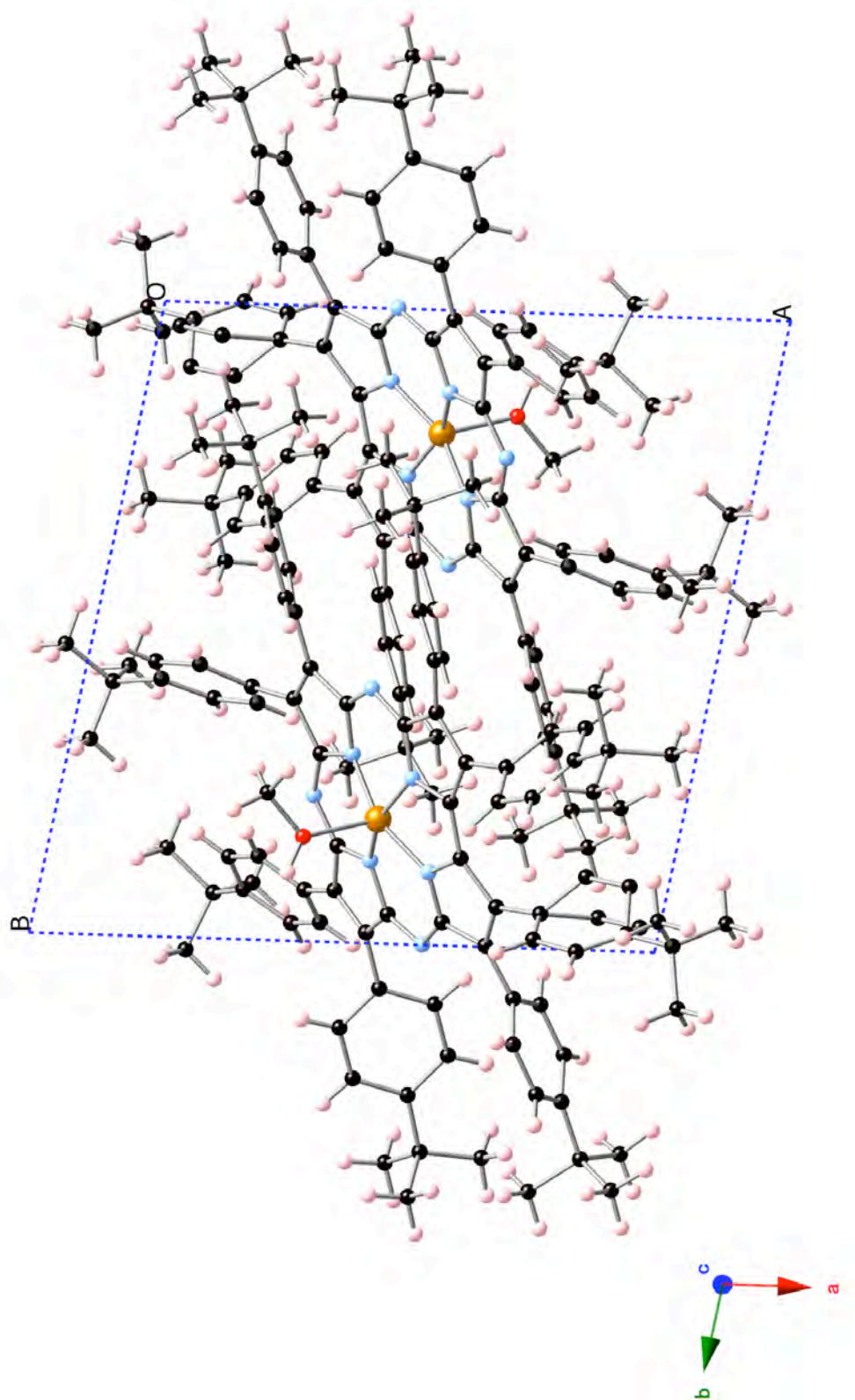




**Figure 80.** Packing diagram of [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)] viewed along the *a* axis.

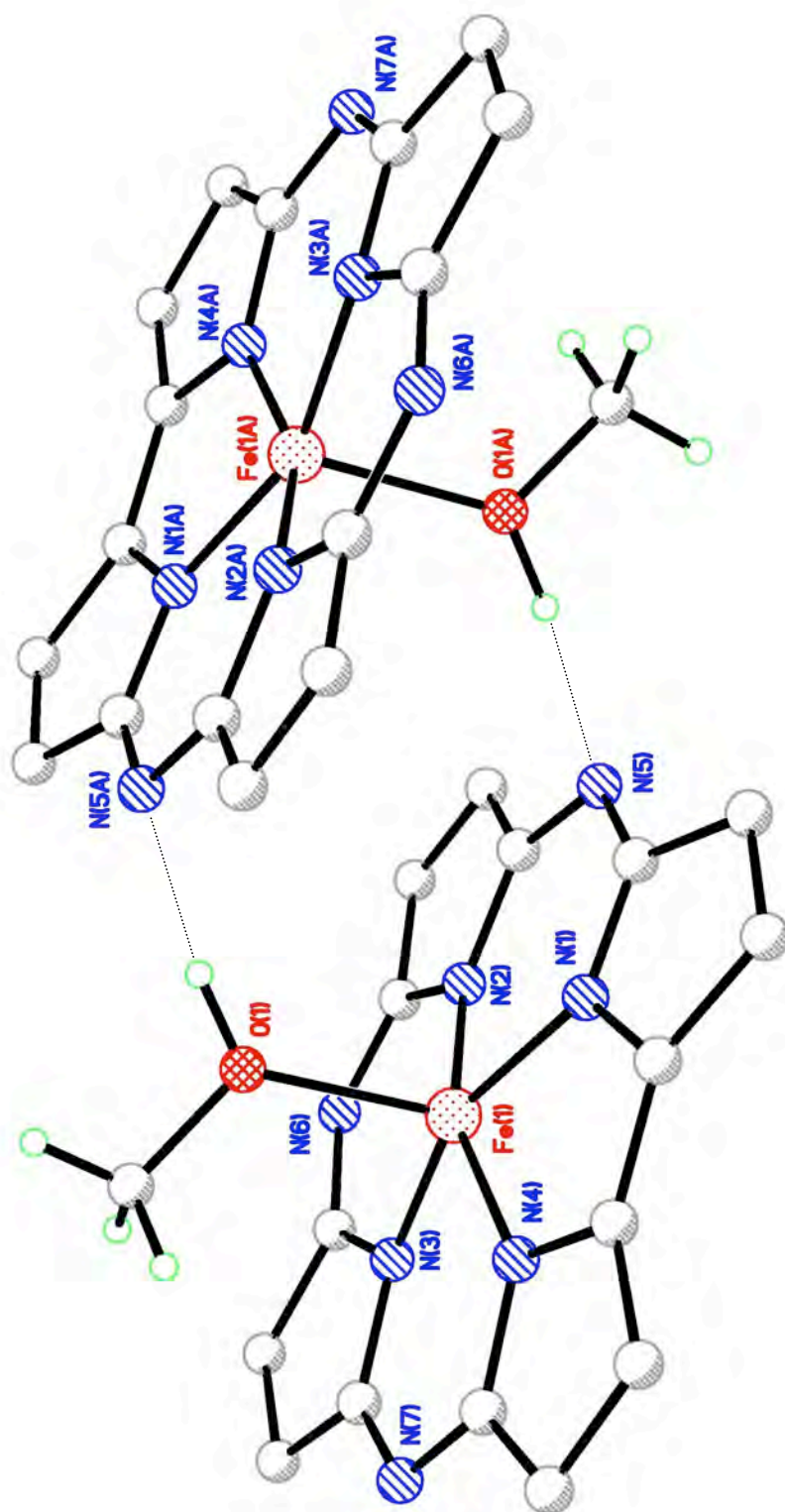


**Figure 81.** Packing diagram of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  viewed along the  $b$  axis.



**Figure 82.** Packing diagram of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  viewed along the  $c$  axis.





**Figure 83.** A fragment of the crystal structure of  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CH}_3\text{OH})]$  showing the hydrogen bonding interaction between two complexes. Hydrogen atoms (except for the axial  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) have been omitted for clarity. (A : 1-x, -y, z)

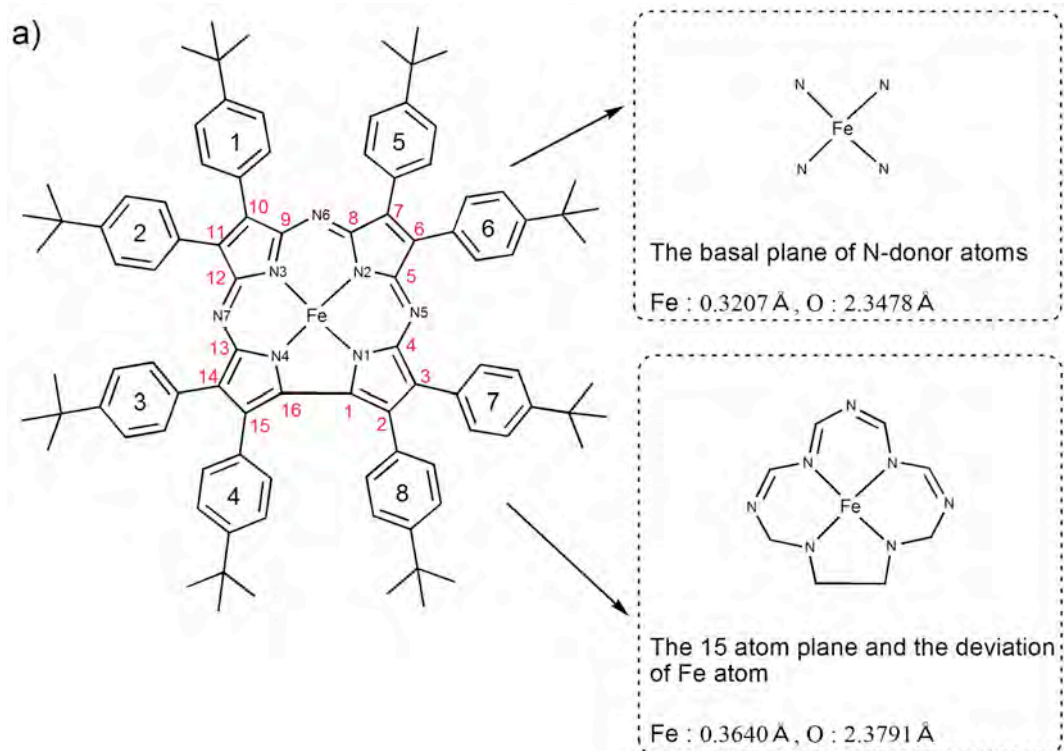
**Table 15.** Mean planes of the corrolazine ring and the deviation of Fe atom <sup>a)</sup>.

N1	0.1974 Å	C1	0.0580	C8	0.0095	C15	-0.0799
N2	0.0715	C2	-0.1260	C9	-0.0382	C16	0.0296
N3	-0.0448	C3	-0.1189	C10	0.0013		
N4	0.1089	C4	0.0612	C11	0.0141		
N5	0.0457	C5	0.0367	C12	0.0050		
N6	-0.0274	C6	-0.0653	C13	-0.0039		
N7	-0.0003	C7	-0.0777	C14	-0.0566		

Fe : 0.3995 Å (O(CH<sub>3</sub>OH) : 2.4073 Å)

**Table 16.** Dihedral angles of the phenyl rings with the corrolazine ring <sup>a)</sup>.

Phenyl 1	48.46°	Phenyl 5	28.69
Phenyl 2	37.92	Phenyl 6	57.78
Phenyl 3	25.70	Phenyl 7	55.18
Phenyl 4	63.26	Phenyl 8	82.69



#### e. ポルフィラジン鉄及びコロラジン鉄錯体の電子状態

これまで、様々な分光学的データや磁気的データに基づいて、ポルフィラジン鉄及びコロラジン鉄錯体の電子状態について調べてきた。ここで、これらの電子状態が、軸配位子によってどのような状態をとるのか議論したい。

##### ① ポルフィラジン鉄錯体[Fe(obppz)X] ( $X = \text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )

5 配位[Fe(obppz)X] ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )は、EPR スペクトルの結果から、いずれも鉄(III)で中間スピン状態( $S = 3/2$ )であることが分かった。その中でも[Fe(obppz)I]は、 $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトの値より求めた Curie プロットのデータが最も直線に近かったことから、最も純粋な中間スピン状態である。 $X = \text{Cl}^-$  の場合は、 $S = 5/2$  が少し混じった  $S = 3/2$  中間スピン状態( $S = 5/2 - S = 3/2$  スピン混合状態)であり、 $X = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  と配位力が弱まるにつれ、中間スピン状態が主となることが分かった。これは軸配位子の電子求引性が強まるにつれ、 $S = 5/2$  高スピン状態が優勢になることを示している。ポルフィリン鉄(III)錯体では、[Fe(TPP)Cl]で  $S = 5/2$  高スピンであることを考えると、この傾向はポルフィラジン鉄(III)錯体では、ポルフィラジンの配位子場が強く、 $S = 3/2$  が優勢になっていることを示している。

##### ② ポルフィラジン鉄錯体[Fe(obppz)L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $L = \text{CN}^-$ , <sup>t</sup>BuNC, HIm, 1-MeIm, DMAP, 4-CNPy)

[Fe(obppz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> の CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて[Fe(obppz)X] ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )とは全く異なる位置に、*o*-H, *m*-H, <sup>t</sup>Bu-H シグナルが現われ、EPR シグナルは大きい  $g_{\text{max}}$  型を示したことから、鉄(III)の d<sub>xy</sub><sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> であることが分かった。しかし、[Fe(obppz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の toluene-d<sub>8</sub> 溶液は、反磁性領域に  $^1\text{H}$  NMR シグナルが現われ、鉄は II 価で  $S = 0$  となっていることを示している。  
[Fe(obppz)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>]は、CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中、toluene-d<sub>8</sub> 中のどちらにおいても、反磁性領域に  $^1\text{H}$

NMR シグナルが現われ、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$ のトルエン溶液の EPR シグナルはサイレントであったことから、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$ は鉄(II)の  $S = 0$  であることを示している。 $\sigma$  ドナー性が強い HIm, 1-MeIm, DMAP,  $\text{CN}^-$  では、6 配位八面体錯体を形成し、鉄(III)の低スピン状態となる。ただし、 $\text{CN}^-$  ではトルエン溶液中で鉄(II)の低スピン状態、ジクロロメタン溶液中では鉄(III)の低スピン状態が安定となる。 $\sigma$  ドナー性が強い軸配位子では配位子場が強いので、低スピン状態をとると解釈される。 $\text{CN}^-$  では  $\pi$  アクセプター性も働くので、極性の高い溶媒では鉄(III)が安定であるが、極性の低い溶媒では鉄(II)の方が安定となるものと考えられる。

$[\text{Fe}(\text{obppz})\text{L}_2]^+$  ( $\text{L} = \text{HIm}, 1\text{-MeIm}, \text{DMAP}$ )は、いずれも  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中の  $^1\text{H}$  NMR シグナルが $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$ と非常に良く似ており、Curie プロットのデータが直線であったことから、温度に依存せず、鉄(III)の  $d$ 型低スピン状態( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>3</sup>であることが分かった。 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]\text{Cl}$ と $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]\text{Cl}$ については、SQUID による磁気モーメント測定の結果から、固体状態でも鉄(III)の低スピン状態であることを示している。 $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPY})_2]^+$ は、UV-Vis スペクトル及び  $^{13}\text{C}$  NMR の Curie プロットのデータから、室温では 4-CNPY が配位せず、低温にすることにより配位が可能となり、183 K で鉄(III)の  $d$ 型低スピン状態( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>3</sup>となることが示された。

### ③ コロラジン鉄 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]$ のスピン状態は、SQUID 法(solid, 4.5 – 300 K), Evans 法( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solution, 213 – 313 K), EPR 分光法(frozen toluene solution, 15 K), Mössbauer 分光法(solid, 77 – 295 K)に基づき、固体中と溶液中の両方の状態で、鉄(III)の  $S = 1/2$  であることを示した。ここで、このスピン状態が、 $d_x$  型( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>3</sup>と  $d_{xy}$  型( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>4</sup>( $d_{xy}$ )<sup>1</sup>のどちらであるのかが問題になる。

もし $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$ が( $d_{xy}$ )<sup>2</sup>( $d_{xz}, d_{yz}$ )<sup>3</sup>基底状態をとるのであれば、 $d_{xz}$  或いは  $d_{yz}$  軌道上にある不対電子は、Figure 2 で示したようにコロラジンの HOMO-1 或いは

HOMO と相互作用する。この相互作用により, C<sub>s</sub> 原子のスピン密度は増加するはずである。その結果として, *o*-H と *m*-H シグナルは, それぞれ高磁場と低磁場にシフトする。これらのシグナルが大きく拡がることは, (d<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> 基底状態であるという証拠になる。一方, [Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> が(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>4</sup>(d<sub>xy</sub>)<sup>1</sup> 基底状態をとるのであれば, 相互作用することのできるコロラジン軌道が近くに存在しない。従って, 全てのシグナルが反磁性領域の近くに出現するはずである。

Table 8 で示したように, [Fe(obpcz)(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の *o*-H と *m*-H シグナルは大きく拡がった。従って, これらの化学シフト値から, ビス CN 錯体が d<sub>s</sub> 型(d<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> 基底状態であることが分かる。

④ コロラジン鉄錯体[Fe(obpcz)(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (L = HIm, 1-MeIm, DMAP, Py, 4-CNPy, <sup>t</sup>BuNC)

[Fe(obpcz)] に HIm, 1-MeIm, DMAP をそれぞれ加えることで得た錯体は, Figure 77 で示した Evans 法による温度依存有効磁気モーメントと, Table 8 の <sup>1</sup>H NMR 化学シフトによって明らかとなったように, 低温でのみ 6 配位低スピン状態をとる。193 K での *o*-H シグナルの拡がり幅は, HIm, 1-MeIm, DMAP 錯体それぞれについて, 21.30, 23.57, 23.41 ppm であり, 同様に *m*-H シグナルの拡がり幅は 7.13, 7.68, 7.90 ppm であり, これらの化学シフトの拡がり幅は, ビス CN 錯体の化学シフトと類似していることから, d<sub>s</sub> 型(d<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> 基底状態をとると考えられる。

[Fe(obpcz)] に Py, 4-CNPy, <sup>t</sup>BuNC をそれぞれ加えることで得た錯体は, 15 K の氷結トルエン中で測定した EPR の結果から, *S* = 1/2 スピン状態の低スピンのビス付加体であることを示している。NMR の測定温度領域(193 – 313 K)では, これら 3 つの錯体のスピン状態は, *S* = 3/2 の 5 配位中間スピン状態であることが <sup>1</sup>H NMR の測定結果から示されている。それぞれの錯体の EPR スペクトルがビス CN 錯体のスペクトルと非常に似ていることから, これらの錯体もまた(d<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup> 基底状態をとると推測され



る。例えば、ビス  $t\text{BuNC}$  錯体の  $g$  値は、2.357, 2.210, 1.917 であるのに対し、ビス CN 錯体の  $g$  値は 2.439, 2.256, 1.886 であり、比較すると近い値をとることが分かる。序論で述べたように、鉄ポルフィリンの低スピンのビス  $t\text{BuNC}$  錯体は、 $t\text{BuNC}$  がエネルギー準位の低い所に  $\pi^*$  軌道を持つため、 $d$  軌道が安定化することにより、通常  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$  基底状態をとる。それに対して、 $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  基底状態をとる錯体は、ポルフィリン環のメソ位に、一つ或いは二つの窒素原子を持っている。この原因は、メソ位の炭素原子が窒素原子に一つずつ置換することで、ポルフィリン中心と比較して、モノアザポルフィリンやジアザポルフィリン中心の  $N_4$  キャビティが部分的に狭くなり、HOMO 軌道と  $d$  軌道の相互作用が強くなるためである。このことを踏まえると、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(t\text{BuNC})_2]$  は、コロール構造のメソ位に三つの窒素原子を持つことから、 $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  基底状態をとると考えるのが最も合理的だと考えられる。

#### ⑤ ポルフィラジン配位子とコロラジン配位子

これまでの実験結果において、低スピンのポルフィラジン錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obppz})](\text{CN})_2]^-$  は、EPR スペクトルで大きい  $g_{\text{max}}$  型を示し、 $^1\text{H}$  NMR 及び  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトに基づいて、 $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$  基底状態をとることを報告した。従って、 $[\text{Fe}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  の電子基底状態は、溶媒にジクロロメタンを用いた場合、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  と同じ電子基底状態である。

しかしながら、トルエンを溶媒に用いた場合、そのポルフィラジン錯体は完全に異なる NMR スペクトルを示した。 $o\text{-H}$  と  $m\text{-H}$  シグナルは、それぞれ 8.46 と 7.57 ppm に現れ、同様に  $\text{C}_\alpha$  シグナルは 151 ppm に現れた。これらの化学シフトは、反磁性錯体の化学シフトに非常に近い。さらにその EPR スペクトルは 4.2 K でサイレントだった。従ってこのポルフィラジン錯体は、常磁性  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  ではなく、反磁性  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  であり、特にトルエン溶液中では、ポルフィラジンの鉄(III)がコロラジンの鉄(III)よりも容易に還元されることを示している。

コロラジンのビス  $t\text{BuNC}$  錯体  $[\text{Fe}(\text{obpcz})(t\text{BuNC})_2]$  は、氷結トルエン中で測定した EPR スペクトルの結果から、温度が 15 K 以下でのみ形成した。しかしながら、ポルフィラジン錯体の場合は、 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液(或いは  $\text{toluene-d}_8$  溶液)に過剰量の  $t\text{BuNC}$  を加えると、室温でさえも容易にビス  $t\text{BuNC}$  錯体を形成した。けれども、錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、対応する  $o\text{-H}$ ,  $m\text{-H}$ ,  $t\text{Bu-H}$  シグナルの化学シフトがそれぞれ、8.62, 7.58, 1.46 ppm に現れ、反磁性ビス CN 錯体  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  の値と近かった。さらに、 $^{13}\text{C}$ -enrich した  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の  $\text{toluene-d}_8$  溶液に過剰量の  $t\text{BuNC}$  を加えて測定した  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、反磁性領域、すなわち 151 ppm に C<sub>4</sub>シグナルを示した。その反磁性的性質は、EPR スペクトルにおいてさらに確かめた結果、4 K の氷結ジクロロメタン溶液中ではシグナルがないことを示した。これらの結果は、 $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  の鉄(III)イオンが過剰量の  $t\text{BuNC}$  の存在下で鉄(II)に還元され、低スピン反磁性  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  を形成することを示している。

過剰量の  $\text{CN}^-$  (トルエン中)を含む  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  溶液と、過剰量の  $t\text{BuNC}$  (トルエンまたはジクロロメタン中)を含む  $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{Cl}]$  溶液は、容易に還元されて反磁性の  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^{2-}$  と  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{obppz})(t\text{BuNC})_2]$  を形成することから、コロラジン配位子の鉄よりも、ポルフィラジン配位子の鉄の方が、III 価から II 価に還元され易いことを意味している。これは、コロラジン配位子の配位子場がポルフィラジン配位子のものよりも強いことを反映したものであり、これら二つの環状配位子の中の、大きな違いの一つであると言える。

## 5. 結論

本研究において、軸配位したポルフィラジン及びコロラジンの鉄錯体の電子状態の関係を明らかにするために、UV-Vis,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, EPR 分光法や SQUID による磁気モーメントの測定を行うことで、その詳細について調査してきた。ポルフィラジン鉄錯体では、5 配位鉄(III)ポルフィラジン $[\text{Fe}(\text{obppz})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )が中間スピン状態( $S = 3/2$ )をとる。これに対し、6 配位鉄(III)ポルフィラジン $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$ は  $d_{\text{xy}}$ 型低スピン状態( $S = 1/2$ )をとり、HIm では鉄ポルフィラジン錯体に、室温でさえも配位して 6 配位 $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{HIm})_2]^+$ を形成し、 $d_{\text{xy}}$ 型低スピン状態( $S = 1/2$ )であることが分かった。1-MeIm 及び DMAP では、 $[\text{Fe}(\text{obppz})(1\text{-MeIm})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{DMAP})_2]^+$ で  $d_{\text{xy}}$ 型低スピン状態( $S = 1/2$ )であることを示している。4-CNPy は、少なくとも 253 K 以下で 6 配位 $[\text{Fe}(\text{obppz})(4\text{-CNPy})_2]^+$ を形成し、 $d_{\text{xy}}$ 型低スピン状態( $S = 1/2$ )であることが分かった。

コロラジン鉄錯体では、多くの場合、5 配位  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obpcz})(\text{L})]^*$  ( $\text{L} = \text{CN}^-$ , HIm, 1-MeIm, DMAP, Py, 4-CNPy,  $t\text{BuNC}$ )  $S = 3/2$  の中間スピン状態をとることが分かった。6 配位シアニド錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obpcz})(\text{CN})_2]^{2-}$  は、 $S = 1/2$ ,  $(d_{\text{xy}})^2(d_{\text{xz}}, d_{\text{yz}})^3$  電子基底状態をとる。6 配位  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obpcz})(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{HIm}$ , 1-MeIm, DMAP)は、210 K 以下で形成し、低スピン $(d_{\text{xy}})^2(d_{\text{xz}}, d_{\text{yz}})^3$  基底状態をとり、これはポルフィラジン(obppz)ビスCN錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{obppz})(\text{CN})_2]^-$  の電子構造と似ている。

$\sigma$  ドナー性の強い軸配位子から弱い配位子まで(HIm, 1-MeIm, DMAP,  $\text{CN}^-$ , Py, 4-CNPy,  $t\text{BuNC}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )軸配位子を色々と変えることにより、ポルフィラジン鉄錯体では $\sigma$  ドナー性が強い場合は、概ね低スピン6 配位( $S = 1/2$ )状態をとり、弱い場合は中間スピン5 配位( $S = 3/2$ )状態が生じることが分かった。これに対し、コロラジン鉄錯体では  $\sigma$  ドナー性が強い配位子でのみ軸配位錯体が形成し、室温では専ら中間スピン

5 配位( $S = 3/2$ )状態が生じ、低温ではこれが低スピン6 配位( $S = 1/2$ )状態となることが見出された。これらのポルフィラジン鉄錯体とコロラジン鉄錯体との挙動の違いは、それぞれのポルフィリノイド配位子の配位子場の違いによるものと理解される。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導下さった本大学理工学部の御厨正博 教授に深く感謝致します。

修士課程より引き続きご助言下さった島根大学大学院総合理工学研究科の半田真教授, NMR スペクトル測定などご協力下さった島根大学大学院総合理工学研究科の池上崇久 准教授, 本研究の全般を通してご指導下さった東邦大学理学部の中村幹夫 教授, Mössbauer スペクトル測定でご協力下さった東邦大学理学部の高橋正 教授, 低温 UV-Vis スペクトルを測定していただいた東邦大学医学部の池崎章 講師, MALDI-TOF-mass スペクトル測定でご協力下さった富山大学大学院医学薬学研究部の杉森保 准教授, 単結晶 X 線回折を測定していただいた大阪大学大学院理学研究科の冬広明 助教に厚くお礼申し上げます。

また, 実験を進めるにあたってご協力下さった吉岡大輔 博士をはじめ, その他御厨研究室の皆様に感謝致します。

## 参考文献

- 1). 裳華房, 生化学の魔術師, 1990.
- 2). Ikeue T, Sonoda M, Kurahashi S, Tachibana H, Teraoka D, Sugimori T, Kasuga K and Handa M. *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 1170 – 1172.
- 3). Pelado B, de la Cruz P, Gonzalez-Pedro V, Barea EM and Langa F. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 6665 – 6669.
- 4). Li G, Shinar J and Jabbour GE. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 235211.
- 5). Nakamura M. *Coord. Chem. Review.*, 2006, **250**, 2271 – 2294.
- 6). Ikeue T, Ohgo Y, Saitoh T, Yamaguchi T, and Nakamura M. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3423 – 3434.
- 7). Ohgo Y, Hoshino A, Okamura T, Uekusa H, Hashizume D, Ikezaki A and Nakamura M. *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8193 – 8207.
- 8). Nakamura K, Ikezaki A, Ohgo Y, Ikeue T, Neya S and Nakamura M. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10299 – 10307.
- 9). Ohgo Y, Neya S, Uekusa H and Nakamura M. *Chem. Commun.*, 2006, 4590 – 4592.
- 10). Fitzgerald JP, Haggerty BS, Rheingold AL, May L and Brewer GA. *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2006 – 2013.
- 11). Fitzgerald JP, Levenson JR, Wang G, Yee GT, Noll BC and Sommer RD. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4520 – 4530.
- 12). Stuzhin PA. *Macroheterocycles.*, 2009, **2**, 114 – 129.

- 13). Ramdhanie B, Stern CL and Goldberg DP. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9447 - 9448.
- 14). Latifi R, Valentine JS, Nam W and de Visser SP. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3491 - 3493.
- 15). Pan Z, Harischandra DN, Newcomb M. *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**, 174 – 181.
- 16). Vogel E, Will S, Tilling AS, Newmann L, Lex J, Bill E, Trautwein AX and Wieghardt K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 731 – 735.
- 17). Will S, Lex J, Vogel E, Admian VA, Caemelbecke EV and Kadish KM. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5577 – 5583.
- 18). Gross Z, Golubkov G and Simkhovich L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4045 – 4047.
- 19). Cook AH and Linstead RP. *J. Chem. Soc.*, 1937, 929 – 933.
- 20). Cook AH. *J. Chem Soc.*, 1938, 1761 – 1768.
- 21). Stuzhin PA, Hamdush M and Ziener U. *Inorg. Chim. Acta.*, 1995, **236**, 131 – 139.
- 22). Stuzhin PA, Migalova IS and Berezin BD. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1993, **38**, 1877 – 1883.
- 23). Vagin SI, Stuzhin PA and Hanack M. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, **69**, 308 – 313.
- 24). Stuzhin PA, Migalova IS and Berezin VD. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1998, **43**, 1536 – 1541.
- 25). Stuzhin PA. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1995, **21**, 117 – 123.
- 26). Stuzhin PA and Homborg H. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1997, **23**, 623 – 628.

- 27). Stuzhin PA and Khamdush. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1998, **24**, 309 – 314.
- 28). Stuzhin PA, Migalova IS and Homborg H. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2000, **26**, 6 – 11.
- 29). Stuzhin PA, Mal'chugina OV, Kruchinina TM, Migalova IS and Berezin BD. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1999, **25**, 113 – 117.
- 30). Stuzhin PA, Hamdush M, Berezin BD. *Russ. J. Phys. Chem.* 1996, **70**, 747 – 753.
- 31). Ramdhanie B, Zakharov LN, Reingold AL and Goldberg DP. *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4105 - 4107.
- 32). Fox JP, Ramdhanie B, Zareba AA, Czernuszewicz RS and Goldberg DP. *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 6600 – 6608.
- 33). Mandimutsira BS, Ramdhanie B, Todd RC, Eang H, Zareba AA, Czernuszewicz RS and Goldberg DP. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15170 – 15171.
- 34). Lansky DE and Goldberg DP. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5119 – 5125.
- 35). Kerber WD, Ramdhanie B and Goldberg DP. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3718 - 3721.
- 36). Baerends EJ, Ricciardi G, Rosa A and van Gisbergen SJA. *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **230**, 5 – 27.
- 37). Ogata H, Fukuda T, Nakai K, Fujimura Y, Neya S, Stuzhin PA and Kobayashi N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1621 – 1629.
- 38). Kobayashi N, Nakajima S, Ogata H and Fukuda T. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 6294 – 6312.



- 39). Peralta GA, Seth M, Zhekova H and Ziegler T. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4185 – 4198.
- 40). Sakai T, Ohgo Y, Ikeue T, Takahashi M, Takeda M and Nakamura M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13028 – 13029.
- 41). Tangen E and Ghosh A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8117 - 8121.
- 42). Kobayashi N, Yokoyama M, Muranaka A and Ceulemans A. *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 1755 - 1758.
- 43). Lansky DE, Kosack JR, Narducci Sarjeant AA and Goldberg DP. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8477 - 8479.
- 44). Lansky DE, Narducci Sarjeant AA and Goldberg DP. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8214 - 8217.
- 45). Thomas KE, Conradie J, Hansen LK and Ghosh A. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3247 - 3251.
- 46). Marinina LE, Mikhaleenko SA and Luk'yanets EA. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1973, **43**, 2025 – 2029.
- 47). Baumann TF, Barrett AGM and Hoffman BM. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5661 – 5665.
- 48). Kimura T, Yomogita A, Matsutani T, Suzuki T, Tanaka I, Kawai Y, Takaguchi Y, Wakahara T and Akasaka T. *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 4716 – 4723.
- 49). 日本化学会, 化学便覧基礎編, 改訂 3 版, II, 1984, 508 – 509.
- 50). Evans DF and James TA. *J. Chem. Soc.*, 1979, 723 – 726.
- 51). Groves JT, Quinn R, McMurry TJ, Nakamura M, Lang G and Boso B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 354 – 360.

- 52). Ikeue T, Kurahashi S, Handa M, Sugimori T and Nakamura M. *J. Porphyrins. Phthalocyanines.*, 2008, **12**, 1041 – 1049.
- 53). Nie H, Barret AGM and Hoffman BM. *J. Org.Chem.*, 1999, **64**, 6791 – 6796.
- 54). 倉橋悟志, 修士論文, 島根大学大学院総合理工学研究科(2009 年度).
- 55). Walker FA. *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4526 – 4544.
- 56). Nakamura M, Yamaguchi T and Ohgo Y. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3126 – 3131.
- 57). Simonneaux G, Hindre F and Le Plouzennec M. *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 823 – 825.
- 58). Hoshino A and Nakamura M. *Chem. Commun.*, 2005, 915 – 917.
- 59). Kurahashi S, Ikeue T, Sugimori T, Takahashi M, Mikuriya M, Handa M, Ikezaki A and Nakamura M. *J. Porphyrins. Phthalocyanines.*, 2012, **16**, 518 – 529.
- 60). Ikeue T, Ohgo Y, Saitoh T, Nakamura M, Fujii H and Yokoyama M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4068 – 4076.
- 61). Reed CA and Guiset F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3281 - 3282.
- 62). Ikeue T, Saitoh S, Yamaguchi T, Ohgo Y, Nakamura M, Takahashi M and Takeda M. *Chem. Commun.*, 2000, 1989 - 1990.

付表 1 : 錯体[Fe(obppz)(*t*BuNC)<sub>2</sub>]の X 線単結晶構造解析データ

Table 1-1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Fe}(\text{obppz})(\text{tBuNC})_2]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	5000	5000	0	18(1)
N(1)	3480(8)	3741(7)	1475(5)	19(2)
N(2)	5579(8)	6083(6)	-35(5)	12(2)
N(3)	4316(8)	5062(6)	1195(6)	22(2)
N(4)	4916(9)	6368(7)	1424(6)	28(3)
N(9)	7274(10)	3866(7)	518(6)	30(3)
C(2)	4399(11)	5669(9)	1659(7)	26(3)
C(4)	3867(11)	5438(8)	2528(7)	22(3)
C(7)	1514(12)	4030(9)	4643(8)	33(3)
C(9)	7180(11)	7868(9)	-1062(7)	27(3)
C(10)	3082(11)	3166(8)	3262(8)	27(3)
C(11)	3777(11)	4429(8)	1678(7)	22(3)
C(12)	6540(11)	4123(11)	196(9)	44(5)
C(13)	3484(11)	4663(8)	2554(7)	25(3)
C(14)	8219(12)	7451(9)	-1709(8)	29(3)
C(16)	5483(10)	6547(8)	638(6)	18(3)
C(17)	7493(12)	9426(10)	-1619(9)	39(4)
C(18)	6030(11)	7992(9)	928(7)	29(3)
C(19)	1756(12)	1446(9)	5334(9)	38(4)
C(20)	3800(10)	5965(8)	3212(7)	21(3)
C(21)	4985(13)	9025(9)	2031(8)	37(4)
C(23)	3375(11)	6952(8)	3175(7)	26(3)
C(24)	1131(12)	2500(9)	5360(8)	30(3)
C(25)	5011(13)	8386(9)	1545(8)	36(3)
C(27)	6033(13)	9334(9)	1920(9)	37(3)
C(31)	6880(12)	8834(9)	-1024(8)	30(3)
C(32)	6541(10)	7255(9)	-467(7)	22(3)
C(35)	6043(11)	7313(8)	367(7)	23(3)
C(36)	3789(11)	3516(9)	674(8)	29(3)
C(38)	5938(13)	10085(10)	2474(9)	40(4)

C(40)	2084(11)	4541(9)	3965(8)	27(3)
C(44)	2858(11)	4143(8)	3264(8)	22(3)
C(45)	4139(11)	5525(8)	3909(7)	25(3)
C(46)	8509(12)	9016(10)	-2216(8)	33(3)
C(48)	9211(12)	9611(9)	-2866(8)	33(3)
C(50)	7015(13)	8942(10)	1306(9)	40(4)
C(52)	8841(11)	8027(9)	-2258(8)	33(3)
C(53)	1717(12)	3064(9)	4653(8)	27(3)
C(55)	5052(12)	7517(12)	5080(11)	53(5)
C(56)	1102(16)	2824(10)	6179(9)	55(5)
C(57)	9244(15)	9427(12)	-3726(10)	59(5)
C(58)	-184(13)	2677(11)	5337(11)	54(5)
C(59)	4096(11)	6057(8)	4537(8)	28(3)
C(62)	3700(11)	7036(9)	4505(8)	27(3)
C(64)	8687(13)	10647(10)	-2730(9)	45(4)
C(66)	2514(13)	2653(9)	3945(9)	35(3)
C(73)	3316(11)	7501(9)	3813(8)	33(3)
C(80)	7076(12)	8278(9)	815(9)	38(4)
C(86)	9257(16)	3952(15)	448(15)	96(8)
C(87)	10530(13)	9312(11)	-2833(9)	46(4)
C(89)	8274(14)	3526(11)	910(9)	44(4)
C(99)	4737(19)	10503(17)	3062(16)	114(10)
C(100)	6780(30)	9650(20)	2970(20)	210(20)
C(104)	3753(12)	7612(9)	5176(8)	33(3)
C(105)	3177(16)	7195(11)	6029(10)	57(5)
C(111)	8730(20)	2486(13)	881(14)	98(8)
C(113)	1370(16)	6782(15)	1680(13)	37(6)
C(114)	1385(15)	5456(12)	6319(11)	56(4)
C(121)	185(18)	8402(14)	1328(12)	72(5)
C(122)	1287(17)	9454(14)	506(12)	71(5)
C(125)	3265(13)	3405(11)	7320(10)	47(4)
C(126)	2198(14)	4196(11)	7174(9)	45(4)
C(127)	1063(14)	4309(11)	7735(10)	49(4)
C(128)	98(14)	5019(10)	7574(9)	46(4)
C(129)	229(15)	5613(12)	6879(10)	56(4)
C(131)	2312(14)	4745(11)	6478(10)	47(4)

C(132)	7735(17)	3875(13)	1774(11)	71(5)
C(133)	231(18)	9241(14)	947(12)	73(6)
C(147)	6220(20)	10993(16)	1910(15)	101(7)
C(151)	2386(17)	7888(14)	811(12)	68(5)
C(152)	1336(15)	7663(12)	1268(10)	54(4)
C(153)	3380(40)	8900(30)	-10(30)	53(15)
C(154)	2401(19)	8697(15)	453(13)	75(6)
C(158)	3068(14)	8665(11)	5092(10)	52(4)

---

Table 1-2. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Fe(obppz)(<sup>t</sup>BuNC)<sub>2</sub>].

Fe(1)-N(2)#1	1.938(8)	C(18)-C(35)	1.488(16)
Fe(1)-N(2)	1.938(8)	C(19)-C(24)	1.520(18)
Fe(1)-N(3)#1	1.961(9)	C(20)-C(45)	1.389(17)
Fe(1)-N(3)	1.961(9)	C(20)-C(23)	1.401(16)
Fe(1)-C(12)	2.009(13)	C(21)-C(25)	1.341(17)
Fe(1)-C(12)#1	2.009(13)	C(21)-C(27)	1.430(19)
N(1)-C(11)	1.310(13)	C(23)-C(73)	1.429(17)
N(1)-C(36)	1.367(14)	C(24)-C(53)	1.493(17)
N(2)-C(36)#1	1.313(15)	C(24)-C(56)	1.54(2)
N(2)-C(16)	1.384(13)	C(24)-C(58)	1.54(2)
N(3)-C(2)	1.334(13)	C(27)-C(50)	1.355(18)
N(3)-C(11)	1.352(13)	C(27)-C(38)	1.526(19)
N(4)-C(2)	1.330(14)	C(32)-C(35)	1.372(15)
N(4)-C(16)	1.340(13)	C(32)-C(36)#1	1.450(15)
N(9)-C(12)	1.125(15)	C(36)-N(2)#1	1.313(15)
N(9)-C(89)	1.479(19)	C(36)-C(32)#1	1.450(15)
C(2)-C(4)	1.465(16)	C(38)-C(100)	1.46(3)
C(4)-C(13)	1.364(15)	C(38)-C(99)	1.50(2)
C(4)-C(20)	1.471(15)	C(38)-C(147)	1.61(3)
C(7)-C(53)	1.384(17)	C(40)-C(44)	1.357(17)
C(7)-C(40)	1.408(17)	C(45)-C(59)	1.406(17)
C(9)-C(31)	1.379(17)	C(46)-C(52)	1.411(18)
C(9)-C(14)	1.433(17)	C(46)-C(48)	1.534(17)
C(9)-C(32)	1.470(16)	C(48)-C(64)	1.500(19)
C(10)-C(44)	1.399(16)	C(48)-C(57)	1.52(2)
C(10)-C(66)	1.414(18)	C(48)-C(87)	1.534(19)
C(11)-C(13)	1.497(16)	C(50)-C(80)	1.362(18)
C(13)-C(44)	1.477(16)	C(53)-C(66)	1.380(18)
C(14)-C(52)	1.386(17)	C(55)-C(104)	1.491(19)
C(16)-C(35)	1.455(15)	C(59)-C(62)	1.387(17)
C(17)-C(46)	1.368(18)	C(62)-C(73)	1.415(19)
C(17)-C(31)	1.433(17)	C(62)-C(104)	1.558(18)
C(18)-C(25)	1.383(17)	C(86)-C(89)	1.48(2)
C(18)-C(80)	1.407(16)	C(89)-C(111)	1.48(2)

C(89)-C(132)	1.52(2)	C(36)#1-N(2)-Fe(1)	128.1(7)
C(104)-C(158)	1.541(19)	C(16)-N(2)-Fe(1)	126.0(7)
C(104)-C(105)	1.55(2)	C(2)-N(3)-C(11)	109.8(10)
C(113)-C(152)	1.40(3)	C(2)-N(3)-Fe(1)	126.0(7)
C(114)-C(131)	1.35(2)	C(11)-N(3)-Fe(1)	124.0(7)
C(114)-C(129)	1.40(2)	C(2)-N(4)-C(16)	122.7(9)
C(121)-C(133)	1.34(3)	C(12)-N(9)-C(89)	177.9(13)
C(121)-C(152)	1.47(2)	N(4)-C(2)-N(3)	128.4(11)
C(122)-C(133)	1.38(2)	N(4)-C(2)-C(4)	121.9(9)
C(122)-C(154)	1.45(3)	N(3)-C(2)-C(4)	109.6(9)
C(125)-C(126)	1.51(2)	C(13)-C(4)-C(2)	106.7(9)
C(126)-C(131)	1.34(2)	C(13)-C(4)-C(20)	129.0(11)
C(126)-C(127)	1.39(2)	C(2)-C(4)-C(20)	124.3(10)
C(127)-C(128)	1.38(2)	C(53)-C(7)-C(40)	122.3(12)
C(128)-C(129)	1.38(2)	C(31)-C(9)-C(14)	116.5(11)
C(151)-C(154)	1.28(3)	C(31)-C(9)-C(32)	124.3(11)
C(151)-C(152)	1.38(2)	C(14)-C(9)-C(32)	119.2(11)
C(153)-C(154)	1.31(5)	C(44)-C(10)-C(66)	121.1(11)
		N(1)-C(11)-N(3)	129.7(10)
N(2)#1-Fe(1)-N(2)	180.000(1)	N(1)-C(11)-C(13)	122.3(9)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)#1	90.2(3)	N(3)-C(11)-C(13)	107.9(9)
N(2)-Fe(1)-N(3)#1	89.8(3)	N(9)-C(12)-Fe(1)	154.5(15)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)	89.8(3)	C(4)-C(13)-C(44)	130.0(11)
N(2)-Fe(1)-N(3)	90.2(3)	C(4)-C(13)-C(11)	105.9(10)
N(3)#1-Fe(1)-N(3)	180.000(1)	C(44)-C(13)-C(11)	124.0(9)
N(2)#1-Fe(1)-C(12)	89.2(5)	C(52)-C(14)-C(9)	119.2(11)
N(2)-Fe(1)-C(12)	90.8(5)	N(4)-C(16)-N(2)	126.5(9)
N(3)#1-Fe(1)-C(12)	91.7(5)	N(4)-C(16)-C(35)	123.6(10)
N(3)-Fe(1)-C(12)	88.3(5)	N(2)-C(16)-C(35)	109.9(8)
N(2)#1-Fe(1)-C(12)#1	90.8(5)	C(46)-C(17)-C(31)	119.0(12)
N(2)-Fe(1)-C(12)#1	89.2(5)	C(25)-C(18)-C(80)	118.0(11)
N(3)#1-Fe(1)-C(12)#1	88.3(5)	C(25)-C(18)-C(35)	122.6(10)
N(3)-Fe(1)-C(12)#1	91.7(5)	C(80)-C(18)-C(35)	119.4(11)
C(12)-Fe(1)-C(12)#1	180.0(7)	C(45)-C(20)-C(23)	117.4(11)
C(11)-N(1)-C(36)	121.6(9)	C(45)-C(20)-C(4)	122.8(11)
C(36)#1-N(2)-C(16)	105.7(8)	C(23)-C(20)-C(4)	119.8(11)



C(25)-C(21)-C(27)	120.3(12)	C(64)-C(48)-C(57)	109.7(12)
C(20)-C(23)-C(73)	122.2(13)	C(64)-C(48)-C(87)	108.6(11)
C(53)-C(24)-C(19)	113.5(10)	C(57)-C(48)-C(87)	106.6(11)
C(53)-C(24)-C(56)	110.8(10)	C(64)-C(48)-C(46)	112.1(11)
C(19)-C(24)-C(56)	107.8(11)	C(57)-C(48)-C(46)	110.7(11)
C(53)-C(24)-C(58)	107.3(11)	C(87)-C(48)-C(46)	109.0(12)
C(19)-C(24)-C(58)	108.9(11)	C(27)-C(50)-C(80)	125.2(12)
C(56)-C(24)-C(58)	108.4(12)	C(14)-C(52)-C(46)	123.5(11)
C(21)-C(25)-C(18)	122.6(12)	C(66)-C(53)-C(7)	114.3(11)
C(50)-C(27)-C(21)	115.8(11)	C(66)-C(53)-C(24)	121.9(11)
C(50)-C(27)-C(38)	126.2(12)	C(7)-C(53)-C(24)	123.8(12)
C(21)-C(27)-C(38)	118.0(12)	C(62)-C(59)-C(45)	122.5(13)
C(9)-C(31)-C(17)	123.6(11)	C(59)-C(62)-C(73)	117.8(11)
C(35)-C(32)-C(36)#1	104.9(10)	C(59)-C(62)-C(104)	121.5(12)
C(35)-C(32)-C(9)	129.7(10)	C(73)-C(62)-C(104)	120.6(11)
C(36)#1-C(32)-C(9)	125.2(10)	C(53)-C(66)-C(10)	123.5(11)
C(32)-C(35)-C(16)	106.1(9)	C(62)-C(73)-C(23)	119.1(12)
C(32)-C(35)-C(18)	130.1(10)	C(50)-C(80)-C(18)	118.1(12)
C(16)-C(35)-C(18)	123.8(10)	N(9)-C(89)-C(111)	108.7(13)
N(2)#1-C(36)-N(1)	126.3(10)	N(9)-C(89)-C(86)	108.7(13)
N(2)#1-C(36)-C(32)#1	113.2(10)	C(111)-C(89)-C(86)	109.5(16)
N(1)-C(36)-C(32)#1	120.4(10)	N(9)-C(89)-C(132)	105.4(12)
C(100)-C(38)-C(99)	106(2)	C(111)-C(89)-C(132)	114.0(16)
C(100)-C(38)-C(27)	107.0(14)	C(86)-C(89)-C(132)	110.2(16)
C(99)-C(38)-C(27)	118.4(13)	C(55)-C(104)-C(158)	109.3(12)
C(100)-C(38)-C(147)	114(2)	C(55)-C(104)-C(105)	110.2(13)
C(99)-C(38)-C(147)	102.6(16)	C(158)-C(104)-C(105)	109.3(11)
C(27)-C(38)-C(147)	109.0(13)	C(55)-C(104)-C(62)	107.8(10)
C(44)-C(40)-C(7)	123.6(12)	C(158)-C(104)-C(62)	111.8(12)
C(40)-C(44)-C(10)	115.1(11)	C(105)-C(104)-C(62)	108.4(10)
C(40)-C(44)-C(13)	124.5(10)	C(131)-C(114)-C(129)	119.7(17)
C(10)-C(44)-C(13)	120.4(11)	C(133)-C(121)-C(152)	117.6(18)
C(20)-C(45)-C(59)	120.9(11)	C(133)-C(122)-C(154)	116.3(18)
C(17)-C(46)-C(52)	117.8(11)	C(131)-C(126)-C(127)	119.3(16)
C(17)-C(46)-C(48)	121.5(12)	C(131)-C(126)-C(125)	120.8(13)
C(52)-C(46)-C(48)	120.4(11)	C(127)-C(126)-C(125)	119.7(14)

C(128)-C(127)-C(126)	118.5(15)	C(151)-C(152)-C(113)	121.5(17)
C(129)-C(128)-C(127)	122.1(15)	C(151)-C(152)-C(121)	117.4(16)
C(128)-C(129)-C(114)	117.4(17)	C(113)-C(152)-C(121)	121.1(16)
C(126)-C(131)-C(114)	122.9(15)	C(151)-C(154)-C(153)	124(3)
C(121)-C(133)-C(122)	124(2)	C(151)-C(154)-C(122)	121.0(19)
C(154)-C(151)-C(152)	124(2)	C(153)-C(154)-C(122)	115(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z

Table 1-3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Fe}(\text{obppz})(^t\text{BuNC})_2]$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Fe(1)	26(1)	19(1)	13(1)	2(1)	2(1)	-20(1)
N(1)	27(5)	35(6)	5(5)	5(4)	-2(4)	-26(5)
N(2)	16(5)	11(5)	15(5)	-2(4)	-5(4)	-11(4)
N(3)	27(6)	21(6)	19(5)	2(4)	1(4)	-19(5)
N(4)	37(6)	33(6)	16(5)	-9(4)	6(5)	-23(5)
N(9)	44(7)	22(6)	27(6)	-12(5)	-4(5)	-14(6)
C(2)	37(7)	43(8)	14(6)	-12(5)	-7(5)	-30(7)
C(4)	41(8)	13(6)	12(6)	-6(5)	-5(5)	-8(6)
C(7)	32(7)	39(9)	31(8)	-7(6)	-11(6)	-10(7)
C(9)	27(7)	46(9)	23(7)	2(6)	-14(5)	-28(7)
C(10)	29(7)	21(7)	30(7)	2(5)	-5(6)	-8(6)
C(11)	36(7)	23(7)	12(6)	5(5)	-6(5)	-20(6)
C(12)	20(6)	84(11)	47(9)	71(8)	-32(6)	-51(8)
C(13)	34(7)	17(7)	28(7)	-7(5)	-7(6)	-14(6)
C(14)	44(8)	18(7)	25(7)	-4(5)	-7(6)	-9(6)
C(16)	29(7)	14(6)	6(5)	1(4)	6(5)	-12(5)
C(17)	30(8)	26(8)	58(10)	-19(7)	3(7)	-14(6)
C(18)	34(7)	43(8)	17(6)	0(5)	5(5)	-34(7)
C(19)	32(8)	40(9)	34(8)	5(6)	-1(6)	-11(7)
C(21)	45(8)	28(8)	25(7)	-13(6)	10(6)	-7(7)
C(23)	35(7)	21(7)	18(6)	-5(5)	7(5)	-12(6)
C(24)	40(8)	20(7)	26(7)	-2(5)	-1(6)	-11(6)
C(25)	44(8)	34(8)	42(9)	1(6)	-13(7)	-29(7)
C(27)	54(9)	26(8)	35(8)	0(6)	-11(7)	-21(7)
C(31)	40(8)	25(7)	26(7)	1(5)	0(6)	-18(6)
C(32)	24(6)	33(7)	18(6)	-3(5)	-5(5)	-20(6)
C(35)	34(7)	28(7)	11(6)	-9(5)	-1(5)	-13(6)
C(36)	25(7)	43(8)	28(7)	-20(6)	-4(6)	-19(6)
C(40)	34(7)	18(7)	31(8)	3(5)	-14(6)	-6(6)
C(44)	31(7)	11(6)	32(7)	2(5)	-17(6)	-9(6)
C(45)	31(7)	20(7)	25(7)	3(5)	-3(5)	-17(6)

C(46)	40(8)	39(8)	27(7)	5(6)	-6(6)	-27(7)
C(50)	52(9)	37(9)	43(9)	-7(7)	-6(7)	-33(8)
C(52)	28(7)	35(8)	33(8)	-9(6)	3(6)	-14(7)
C(53)	36(8)	23(7)	28(7)	10(5)	-16(6)	-14(6)
C(55)	34(8)	59(11)	75(12)	-26(9)	-8(8)	-23(8)
C(56)	81(12)	29(9)	34(9)	16(7)	-1(8)	-11(8)
C(58)	42(9)	41(10)	68(12)	12(8)	2(8)	-21(8)
C(59)	30(7)	21(7)	26(7)	-1(5)	4(6)	-9(6)
C(66)	53(9)	11(7)	48(9)	-4(6)	-26(7)	-7(6)
C(73)	35(8)	17(7)	46(9)	-9(6)	-2(6)	-11(6)
C(80)	36(8)	36(8)	49(9)	-4(7)	-5(7)	-25(7)
C(86)	48(12)	95(17)	140(20)	54(15)	-53(13)	-14(12)
C(99)	88(16)	99(19)	170(30)	-88(18)	-38(17)	-3(14)
C(100)	250(30)	170(30)	290(40)	-180(30)	-240(30)	90(30)
C(104)	33(8)	19(7)	36(8)	1(6)	-4(6)	1(6)
C(105)	80(12)	47(10)	50(11)	-19(8)	-21(9)	-16(10)
C(111)	150(20)	45(12)	130(20)	-29(12)	-108(17)	13(13)
C(113)	12(10)	63(16)	37(13)	-17(11)	-4(8)	-11(10)

---

付表 2 : 錯体[Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]の X 線単結晶構造解析データ

Table 2-1. Atomic coordinates and B<sub>iso</sub>/B<sub>eq</sub> and occupancy for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]

atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>	occ
Fe1	0.48465(9)	0.19510(9)	0.00860(8)	2.07(4)	1
O1	0.5978(5)	0.1644(5)	0.0553(4)	3.0(2)	1
N1	0.3864(5)	0.1143(5)	0.0385(5)	1.9(2)	1
N2	0.4834(5)	0.1299(5)	-0.0826(4)	2.2(2)	1
N3	0.5478(5)	0.2963(5)	-0.0287(4)	1.8(2)	1
N4	0.4451(5)	0.2616(5)	0.0859(4)	2.0(2)	1
N5	0.3726(5)	0.0001(5)	-0.0616(5)	2.2(2)	1
N6	0.5951(6)	0.2298(6)	-0.1451(5)	2.3(2)	1
N7	0.5395(6)	0.4012(5)	0.0794(5)	2.5(2)	1
C1	0.3402(7)	0.1375(7)	0.1020(5)	2.3(2)	1
C2	0.2673(6)	0.0632(7)	0.1079(6)	2.4(2)	1
C3	0.2717(6)	0.0018(7)	0.0488(6)	2.3(2)	1
C4	0.3483(6)	0.0366(7)	0.0029(7)	2.3(2)	1
C5	0.4376(7)	0.0462(6)	-0.1032(6)	2.4(3)	1
C6	0.4657(7)	0.0160(7)	-0.1760(6)	2.5(2)	1
C7	0.5293(6)	0.0812(6)	-0.1997(6)	2.3(3)	1
C8	0.5403(7)	0.1517(7)	-0.1414(6)	2.8(3)	1
C9	0.5986(7)	0.2954(7)	-0.0925(6)	2.1(2)	1
C10	0.6600(7)	0.3804(7)	-0.0900(6)	2.7(3)	1
C11	0.6441(7)	0.4297(7)	-0.0251(6)	2.5(2)	1
C12	0.5739(7)	0.3759(6)	0.0144(6)	2.0(2)	1
C13	0.4746(7)	0.3459(7)	0.1114(6)	2.6(3)	1
C14	0.4290(6)	0.3660(6)	0.1806(6)	1.8(2)	1
C15	0.3651(7)	0.2888(8)	0.1897(6)	2.7(3)	1
C16	0.3758(7)	0.2254(7)	0.1321(6)	2.5(3)	1
C17	0.1954(6)	0.0551(7)	0.1655(6)	2.2(2)	1
C18	0.198(1)	0.013(2)	0.2226(9)	10.4(7)	1
C19	0.126(2)	-0.003(2)	0.274(1)	11.9(8)	1
C20	0.0511(7)	0.0270(8)	0.2663(6)	3.3(3)	1
C21a	0.062(2)	0.102(2)	0.224(2)	3.6(5)	1/2
C21b	0.032(2)	0.038(2)	0.195(2)	3.1(5)	1/2
C22a	0.135(2)	0.114(2)	0.173(2)	2.8(5)	1/2

C22b	0.102(2)	0.051(2)	0.138(2)	4.1(6)	1/2
C23	0.2087(7)	-0.0805(7)	0.0245(6)	2.3(2)	1
C24	0.1935(8)	-0.1525(8)	0.0652(7)	4.4(3)	1
C25	0.1396(8)	-0.2299(7)	0.0355(7)	4.0(3)	1
C26	0.0971(7)	-0.2398(8)	-0.0336(7)	3.0(3)	1
C27	0.1091(7)	-0.1664(7)	-0.0736(7)	3.4(3)	1
C28	0.1640(7)	-0.0886(7)	-0.0443(7)	3.0(3)	1
C29	0.4249(7)	-0.0709(7)	-0.2133(6)	2.6(3)	1
C30	0.4753(7)	-0.1343(7)	-0.2339(6)	2.6(2)	1
C31	0.4368(8)	-0.2139(7)	-0.2710(6)	3.3(3)	1
C32	0.3433(8)	-0.2371(7)	-0.2883(6)	2.8(3)	1
C33	0.2930(7)	-0.1730(7)	-0.2672(6)	2.8(3)	1
C34	0.3314(8)	-0.0931(7)	-0.2300(6)	2.9(3)	1
C35	0.5777(7)	0.0803(7)	-0.2708(6)	2.8(3)	1
C36	0.6626(8)	0.1314(7)	-0.2776(6)	3.1(3)	1
C37	0.7091(7)	0.1290(7)	-0.3436(6)	3.0(3)	1
C38	0.6747(7)	0.0784(7)	-0.4065(6)	2.4(2)	1
C39	0.5872(7)	0.0282(7)	-0.4016(6)	2.9(3)	1
C40	0.5416(7)	0.0307(7)	-0.3353(6)	2.8(3)	1
C41	0.7314(7)	0.3979(6)	-0.1468(6)	2.3(2)	1
C42	0.8209(8)	0.4300(7)	-0.1231(6)	3.1(3)	1
C43	0.8919(7)	0.4321(7)	-0.1740(7)	3.1(3)	1
C44	0.8775(8)	0.4053(7)	-0.2480(7)	3.8(3)	1
C45	0.7875(9)	0.3774(8)	-0.2714(7)	4.5(3)	1
C46	0.7167(8)	0.3726(7)	-0.2217(6)	3.5(3)	1
C47	0.6885(6)	0.5176(7)	0.0050(6)	2.0(2)	1
C48	0.7077(7)	0.5389(7)	0.0808(6)	2.8(3)	1
C49	0.7484(7)	0.6221(7)	0.1082(6)	3.0(3)	1
C50	0.7728(7)	0.6894(7)	0.0614(6)	2.8(3)	1
C51	0.7534(7)	0.6685(7)	-0.0137(7)	2.9(3)	1
C52	0.7127(7)	0.5842(7)	-0.0425(6)	2.9(3)	1
C53	0.4493(7)	0.4489(7)	0.2279(6)	2.7(3)	1
C54	0.4402(7)	0.4518(8)	0.3056(6)	3.4(3)	1
C55	0.4667(8)	0.5284(8)	0.3516(7)	4.2(3)	1
C56	0.5074(8)	0.6063(8)	0.3236(7)	3.9(3)	1
C57	0.5167(8)	0.6029(8)	0.2464(7)	3.8(3)	1

C58	0.4905(8)	0.5253(8)	0.1987(7)	3.7(3)	1
C59	0.2985(7)	0.2831(7)	0.2526(6)	2.6(3)	1
C60	0.3000(8)	0.2291(7)	0.3070(7)	3.8(3)	1
C61	0.2473(8)	0.2372(8)	0.3714(7)	4.1(3)	1
C62	0.1930(7)	0.2984(8)	0.3803(7)	3.2(3)	1
C63	0.1867(8)	0.3491(9)	0.3219(8)	4.8(3)	1
C64	0.2397(8)	0.3422(8)	0.2585(7)	4.5(3)	1
C65	-0.0258(8)	0.0100(9)	0.3231(7)	4.2(3)	1
C66	-0.055(2)	-0.089(1)	0.330(1)	15(1)	1
C67	-0.104(1)	0.048(2)	0.3000(9)	13.7(9)	1
C68	0.0052(8)	0.048(1)	0.3982(7)	5.8(4)	1
C69	0.0474(7)	-0.3288(7)	-0.0685(6)	3.1(3)	1
C70	0.1186(7)	-0.3829(8)	-0.0940(7)	4.4(3)	1
C71	-0.0136(8)	-0.3195(8)	-0.1346(7)	4.9(3)	1
C72	-0.0123(7)	-0.3771(7)	-0.0109(7)	4.0(3)	1
C73	0.3051(7)	-0.3255(7)	-0.3278(7)	3.5(3)	1
C74	0.3090(8)	-0.3977(7)	-0.2743(7)	4.4(3)	1
C75	0.2054(9)	-0.3328(8)	-0.3507(7)	5.3(3)	1
C76	0.3566(9)	-0.3449(8)	-0.3978(6)	5.3(4)	1
C77	0.7213(7)	0.0716(7)	-0.4812(6)	3.2(3)	1
C78	0.6625(8)	0.089(1)	-0.5445(7)	6.3(4)	1
C79	0.7462(8)	-0.0194(8)	-0.4965(7)	5.3(4)	1
C80	0.8099(8)	0.1399(9)	-0.4806(6)	5.2(3)	1
C81	0.9531(8)	0.3992(9)	-0.3031(8)	4.6(3)	1
C82	0.970(1)	0.308(1)	-0.3114(9)	8.1(5)	1
C83	0.932(2)	0.424(2)	-0.379(1)	11.6(7)	1
C84	1.041(1)	0.457(2)	-0.274(1)	17(1)	1
C85	0.8190(7)	0.7813(7)	0.0930(7)	3.2(3)	1
C86	0.8962(8)	0.7751(7)	0.1467(7)	4.7(3)	1
C87	0.7464(7)	0.8240(7)	0.1335(7)	4.7(3)	1
C88	0.8581(8)	0.8390(7)	0.0320(7)	4.8(3)	1
C89	0.5344(9)	0.6907(8)	0.3746(8)	4.6(3)	1
C90	0.580(2)	0.672(1)	0.4434(9)	9.7(6)	1
C91	0.448(1)	0.725(1)	0.3997(8)	8.0(5)	1
C92	0.592(2)	0.761(1)	0.3347(9)	10.4(6)	1
C93	0.1429(8)	0.3153(9)	0.4528(7)	4.7(3)	1



C94	0.0406(8)	0.3119(9)	0.4361(7)	6.2(4)	1
C95	0.1524(9)	0.2492(9)	0.5097(7)	6.0(4)	1
C96	0.1835(8)	0.4064(9)	0.4890(7)	5.6(4)	1
C97	0.6695(7)	0.2310(7)	0.0875(6)	3.2(3)	1

$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table 2-2. Anisotropic displacement parameters for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]

atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Fe1	0.0124(9)	0.0347(9)	0.0282(9)	-0.0038(7)	0.0071(7)	0.0002(7)
O1	0.034(5)	0.022(5)	0.056(5)	-0.005(4)	0.000(4)	0.007(4)
N1	0.020(5)	0.015(5)	0.032(6)	-0.008(4)	0.012(5)	-0.001(5)
N2	0.013(5)	0.042(6)	0.023(5)	-0.007(5)	0.009(4)	0.008(5)
N3	0.005(5)	0.030(6)	0.030(6)	-0.002(4)	-0.003(4)	0.000(5)
N4	0.008(5)	0.022(5)	0.037(6)	-0.018(4)	-0.002(5)	-0.001(5)
N5	0.005(5)	0.022(5)	0.051(6)	-0.010(4)	0.000(5)	-0.010(5)
N6	0.034(6)	0.031(6)	0.023(5)	0.006(5)	0.017(5)	-0.004(5)
N7	0.011(6)	0.035(6)	0.045(6)	-0.001(5)	0.001(5)	-0.003(5)
C1	0.029(7)	0.035(7)	0.021(7)	-0.002(6)	0.015(6)	0.001(6)
C2	0.009(7)	0.045(7)	0.036(7)	0.006(6)	0.010(6)	0.002(7)
C3	0.006(7)	0.038(7)	0.040(7)	0.002(6)	0.008(6)	0.000(6)
C4	0.001(6)	0.034(7)	0.051(8)	0.006(6)	0.001(6)	-0.008(7)
C5	0.000(6)	0.020(6)	0.066(9)	-0.012(5)	0.001(6)	-0.001(6)
C6	0.016(7)	0.036(7)	0.041(8)	0.008(6)	0.004(6)	-0.011(6)
C7	0.006(6)	0.025(6)	0.048(8)	-0.026(5)	0.007(6)	0.006(6)
C8	0.029(8)	0.037(8)	0.032(7)	-0.012(6)	-0.016(6)	0.001(6)
C9	0.019(7)	0.046(8)	0.021(7)	0.009(6)	0.014(6)	0.021(7)
C10	0.015(7)	0.047(8)	0.036(7)	-0.012(6)	0.010(6)	0.009(7)
C11	0.023(7)	0.033(7)	0.032(7)	-0.012(6)	0.005(6)	0.001(6)
C12	0.017(7)	0.019(6)	0.034(7)	-0.013(5)	0.007(6)	-0.005(6)
C13	0.000(6)	0.043(8)	0.049(8)	-0.011(6)	-0.005(6)	0.005(7)
C14	0.010(6)	0.027(7)	0.031(7)	0.004(5)	0.010(5)	0.003(6)
C15	0.017(7)	0.059(8)	0.025(7)	0.003(6)	0.008(6)	0.007(7)
C16	0.007(7)	0.040(7)	0.042(7)	-0.000(6)	0.004(6)	-0.013(7)
C17	0.015(7)	0.038(7)	0.034(7)	0.006(5)	0.002(6)	0.007(6)
C18	0.06(2)	0.28(3)	0.10(2)	0.11(2)	0.06(1)	0.13(2)
C19	0.11(2)	0.27(3)	0.12(2)	0.11(2)	0.10(2)	0.14(2)
C20	0.016(7)	0.059(8)	0.046(8)	0.000(6)	0.006(6)	0.004(7)
C23	0.011(7)	0.044(8)	0.030(7)	-0.006(6)	0.009(6)	0.002(6)
C24	0.06(1)	0.053(9)	0.046(8)	-0.017(8)	0.016(7)	0.012(8)
C25	0.045(9)	0.033(8)	0.07(1)	-0.013(7)	-0.005(8)	0.017(7)

C26	0.008(7)	0.047(8)	0.053(9)	-0.008(6)	-0.003(6)	-0.005(7)
C27	0.020(7)	0.038(8)	0.064(9)	-0.010(6)	-0.008(6)	-0.008(7)
C28	0.030(8)	0.030(7)	0.054(9)	0.001(6)	-0.002(7)	0.009(6)
C29	0.018(8)	0.038(8)	0.040(7)	-0.000(6)	0.001(6)	0.005(6)
C30	0.017(7)	0.040(7)	0.037(7)	0.002(6)	-0.002(6)	-0.008(6)
C31	0.05(1)	0.045(8)	0.032(7)	0.008(7)	0.012(6)	-0.005(6)
C32	0.023(8)	0.042(8)	0.038(7)	-0.004(7)	0.004(6)	-0.005(6)
C33	0.015(7)	0.044(8)	0.044(7)	0.004(6)	-0.003(6)	-0.005(7)
C34	0.030(9)	0.036(8)	0.043(7)	0.004(6)	0.009(6)	0.002(6)
C35	0.015(7)	0.047(7)	0.035(8)	-0.016(6)	0.016(6)	0.001(6)
C36	0.046(9)	0.051(8)	0.012(6)	-0.011(7)	0.011(6)	-0.001(6)
C37	0.015(7)	0.044(7)	0.046(8)	-0.009(6)	-0.005(7)	-0.010(7)
C38	0.003(7)	0.047(7)	0.036(7)	-0.009(6)	0.016(6)	0.005(6)
C39	0.037(9)	0.041(7)	0.023(7)	-0.008(6)	-0.006(6)	-0.008(6)
C40	0.021(7)	0.045(7)	0.033(7)	-0.014(6)	0.004(6)	-0.003(6)
C41	0.022(8)	0.025(6)	0.033(8)	-0.007(6)	-0.003(6)	-0.013(6)
C42	0.033(9)	0.045(7)	0.033(7)	-0.003(6)	-0.004(7)	-0.007(6)
C43	0.018(7)	0.048(8)	0.045(8)	-0.007(6)	0.004(7)	-0.007(7)
C44	0.031(9)	0.039(8)	0.07(1)	-0.012(6)	0.012(8)	0.002(7)
C45	0.06(1)	0.067(9)	0.037(8)	-0.016(8)	0.033(8)	0.005(7)
C46	0.029(8)	0.052(8)	0.042(8)	-0.010(6)	-0.010(7)	-0.012(7)
C47	0.004(6)	0.030(7)	0.040(8)	-0.000(5)	-0.002(5)	-0.004(6)
C48	0.021(7)	0.042(8)	0.041(8)	0.002(6)	0.003(6)	-0.001(6)
C49	0.042(8)	0.040(8)	0.031(7)	0.006(7)	-0.004(6)	-0.000(7)
C50	0.034(8)	0.042(8)	0.031(7)	0.015(6)	0.003(6)	-0.006(7)
C51	0.026(7)	0.019(7)	0.064(9)	0.003(6)	0.008(6)	0.000(6)
C52	0.026(7)	0.046(8)	0.042(7)	0.015(6)	0.007(6)	0.002(7)
C53	0.019(7)	0.046(8)	0.034(8)	0.003(6)	0.019(6)	-0.004(7)
C54	0.031(8)	0.050(8)	0.043(8)	-0.003(6)	0.011(6)	-0.001(7)
C55	0.058(9)	0.055(9)	0.042(8)	0.005(8)	0.005(7)	-0.019(8)
C56	0.035(8)	0.053(9)	0.053(9)	-0.004(7)	0.006(7)	-0.006(8)
C57	0.045(8)	0.035(8)	0.06(1)	0.007(6)	0.007(7)	0.006(7)
C58	0.040(8)	0.054(9)	0.042(8)	0.000(7)	0.012(7)	0.001(8)
C59	0.030(8)	0.032(7)	0.036(7)	0.003(6)	0.000(6)	-0.005(6)
C60	0.053(9)	0.038(8)	0.058(9)	0.020(7)	0.016(7)	0.009(7)
C61	0.052(9)	0.045(8)	0.063(9)	0.019(7)	0.023(8)	0.013(7)

C62	0.023(7)	0.051(8)	0.042(8)	0.005(6)	0.014(6)	-0.016(7)
C63	0.041(9)	0.08(1)	0.07(1)	0.016(7)	0.010(8)	0.012(9)
C64	0.051(9)	0.07(1)	0.053(9)	0.024(8)	0.020(7)	0.023(8)
C65	0.017(8)	0.10(1)	0.041(8)	0.001(7)	0.018(6)	-0.003(8)
C66	0.20(3)	0.09(2)	0.22(3)	-0.08(2)	0.18(2)	-0.04(2)
C67	0.03(1)	0.42(4)	0.09(2)	0.08(2)	0.032(9)	0.10(2)
C68	0.027(8)	0.14(2)	0.050(9)	0.011(8)	0.019(7)	-0.005(9)
C69	0.019(7)	0.039(7)	0.053(8)	-0.011(6)	0.001(7)	0.008(6)
C70	0.020(7)	0.060(9)	0.08(1)	-0.009(7)	-0.011(7)	-0.012(7)
C71	0.048(9)	0.051(8)	0.08(1)	-0.019(7)	-0.008(8)	0.007(7)
C72	0.019(7)	0.042(7)	0.080(9)	-0.012(6)	-0.003(7)	-0.011(7)
C73	0.024(8)	0.048(8)	0.056(8)	-0.008(6)	-0.001(7)	-0.004(7)
C74	0.048(9)	0.048(8)	0.064(9)	-0.004(7)	0.004(7)	-0.007(7)
C75	0.08(1)	0.046(8)	0.07(1)	-0.010(7)	-0.020(8)	-0.012(7)
C76	0.08(1)	0.055(9)	0.048(9)	-0.019(8)	0.010(8)	-0.018(7)
C77	0.014(7)	0.055(8)	0.042(8)	-0.019(6)	0.016(6)	-0.001(6)
C78	0.043(9)	0.15(2)	0.039(8)	-0.007(9)	0.011(7)	0.018(9)
C79	0.049(9)	0.07(1)	0.08(1)	0.005(7)	0.035(8)	-0.018(8)
C80	0.05(1)	0.10(1)	0.038(8)	0.004(9)	0.017(7)	-0.008(8)
C81	0.021(8)	0.07(1)	0.08(1)	-0.006(7)	0.026(7)	-0.018(8)
C82	0.07(2)	0.10(2)	0.15(2)	0.04(1)	0.06(1)	0.02(2)
C83	0.14(2)	0.23(3)	0.12(2)	0.12(2)	0.11(2)	0.11(2)
C84	0.08(2)	0.29(3)	0.17(2)	-0.13(2)	0.11(2)	-0.14(2)
C85	0.028(8)	0.026(7)	0.069(9)	0.005(6)	0.006(7)	0.004(7)
C86	0.046(9)	0.046(8)	0.08(1)	-0.001(7)	-0.019(8)	-0.017(7)
C87	0.033(8)	0.043(8)	0.10(1)	0.005(6)	-0.004(7)	-0.010(8)
C88	0.061(9)	0.028(7)	0.09(1)	0.001(7)	0.004(8)	0.002(7)
C89	0.049(9)	0.042(8)	0.08(1)	0.006(7)	0.001(8)	-0.012(8)
C90	0.13(2)	0.10(2)	0.14(2)	0.03(2)	-0.09(2)	-0.03(2)
C91	0.12(2)	0.09(2)	0.10(2)	0.04(1)	-0.02(1)	-0.04(1)
C92	0.16(2)	0.09(2)	0.11(2)	-0.06(2)	0.03(2)	-0.05(1)
C93	0.042(9)	0.07(1)	0.060(9)	0.000(7)	0.016(7)	-0.022(8)
C94	0.040(9)	0.12(2)	0.08(1)	0.022(8)	0.030(8)	-0.000(9)
C95	0.08(1)	0.09(1)	0.059(9)	-0.004(9)	0.034(8)	0.006(9)
C96	0.049(9)	0.10(1)	0.062(9)	0.006(8)	0.025(8)	-0.004(9)
C97	0.028(7)	0.044(7)	0.045(7)	-0.001(6)	-0.007(6)	-0.012(6)

The general temperature factor expression:  $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Table 2-3. Bond lengths (Å) for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Fe1	O1	2.040(8)	Fe1	N1	1.871(7)
Fe1	N2	1.849(8)	Fe1	N3	1.865(8)
Fe1	N4	1.822(8)	O1	C97	1.433(11)
N1	C1	1.391(13)	N1	C4	1.343(12)
N2	C5	1.376(12)	N2	C8	1.390(13)
N3	C9	1.381(13)	N3	C12	1.392(11)
N4	C13	1.345(12)	N4	C16	1.403(12)
N5	C4	1.328(14)	N5	C5	1.368(13)
N6	C8	1.346(13)	N6	C9	1.321(13)
N7	C12	1.336(13)	N7	C13	1.346(13)
C1	C2	1.451(13)	C1	C16	1.432(14)
C2	C3	1.373(14)	C2	C17	1.495(14)
C3	C4	1.469(14)	C3	C23	1.478(13)
C5	C6	1.442(15)	C6	C7	1.361(13)
C6	C29	1.478(14)	C7	C8	1.434(14)
C7	C35	1.474(14)	C9	C10	1.466(14)

C10	C11	1.383(14)	C10	C41	1.489(15)
C11	C12	1.452(14)	C11	C47	1.464(13)
C13	C14	1.459(14)	C14	C15	1.418(13)
C14	C53	1.462(14)	C15	C16	1.395(15)
C15	C59	1.510(15)	C17	C18	1.27(2)
C17	C22a	1.40(3)	C17	C22b	1.48(3)
C18	C19	1.43(3)	C19	C20	1.30(3)
C20	C21a	1.43(3)	C20	C21b	1.35(3)
C20	C65	1.545(16)	C21a	C21b	1.11(3)
C21a	C22a	1.43(3)	C21b	C22b	1.47(4)
C22a	C22b	1.15(3)	C23	C24	1.378(16)
C23	C28	1.391(15)	C24	C25	1.384(15)
C25	C26	1.380(17)	C26	C27	1.388(17)
C26	C69	1.528(14)	C27	C28	1.395(14)
C29	C30	1.372(16)	C29	C34	1.405(15)
C30	C31	1.379(14)	C31	C32	1.409(16)
C32	C33	1.380(16)	C32	C73	1.503(14)
C33	C34	1.383(14)	C35	C36	1.385(14)

C35	C40	1.387(14)	C36	C37	1.382(15)
C37	C38	1.363(14)	C38	C39	1.408(13)
C38	C77	1.522(15)	C39	C40	1.377(15)
C41	C42	1.395(15)	C41	C46	1.378(15)
C42	C43	1.404(16)	C43	C44	1.364(17)
C44	C45	1.392(18)	C44	C81	1.517(18)
C45	C46	1.385(17)	C47	C48	1.393(15)
C47	C52	1.401(15)	C48	C49	1.374(14)
C49	C50	1.400(16)	C50	C51	1.381(16)
C50	C85	1.530(14)	C51	C52	1.396(14)
C53	C54	1.405(15)	C53	C58	1.385(16)
C54	C55	1.384(16)	C55	C56	1.392(17)
C56	C57	1.395(18)	C56	C89	1.524(17)
C57	C58	1.410(16)	C59	C60	1.350(17)
C59	C64	1.379(18)	C60	C61	1.413(17)
C61	C62	1.356(17)	C62	C63	1.382(19)
C62	C93	1.535(17)	C63	C64	1.400(18)
C65	C66	1.53(2)	C65	C67	1.48(3)



C65	C68	1.467(16)	C69	C70	1.518(16)
C69	C71	1.532(17)	C69	C72	1.531(15)
C73	C74	1.552(17)	C73	C75	1.530(17)
C73	C76	1.514(17)	C77	C78	1.511(17)
C77	C79	1.526(17)	C77	C80	1.544(15)
C81	C82	1.48(2)	C81	C83	1.50(3)
C81	C84	1.51(2)	C85	C86	1.527(17)
C85	C87	1.527(16)	C85	C88	1.532(16)
C89	C90	1.49(3)	C89	C91	1.54(2)
C89	C92	1.51(2)	C93	C94	1.550(17)
C93	C95	1.538(19)	C93	C96	1.524(17)

Table 2-4. Bond angles (°) for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
O1	Fe1	N1	106.3(4)	O1	Fe1	N2	99.3(4)
O1	Fe1	N3	93.8(3)	O1	Fe1	N4	101.1(4)
N1	Fe1	N2	90.0(4)	N1	Fe1	N3	159.1(4)
N1	Fe1	N4	80.2(4)	N2	Fe1	N3	92.6(4)
N2	Fe1	N4	159.1(4)	N3	Fe1	N4	90.3(4)
Fe1	O1	C97	121.6(7)	Fe1	N1	C1	118.4(6)
Fe1	N1	C4	128.0(7)	C1	N1	C4	113.4(8)
Fe1	N2	C5	128.5(7)	Fe1	N2	C8	125.5(6)
C5	N2	C8	105.4(8)	Fe1	N3	C9	123.6(7)
Fe1	N3	C12	123.6(7)	C9	N3	C12	109.8(8)
Fe1	N4	C13	130.2(7)	Fe1	N4	C16	121.2(6)
C13	N4	C16	108.5(8)	C4	N5	C5	120.1(8)
C8	N6	C9	122.5(9)	C12	N7	C13	120.1(8)
N1	C1	C2	104.5(8)	N1	C1	C16	111.2(8)
C2	C1	C16	143.9(10)	C1	C2	C3	108.7(9)
C1	C2	C17	126.8(9)	C3	C2	C17	124.5(9)
C2	C3	C4	107.7(8)	C2	C3	C23	130.5(9)
C4	C3	C23	121.4(9)	N1	C4	N5	127.4(9)
N1	C4	C3	105.6(9)	N5	C4	C3	127.0(9)
N2	C5	N5	124.6(9)	N2	C5	C6	110.0(8)
N5	C5	C6	125.3(8)	C5	C6	C7	107.6(8)
C5	C6	C29	121.7(9)	C7	C6	C29	130.7(10)
C6	C7	C8	106.3(9)	C6	C7	C35	127.3(9)
C8	C7	C35	126.4(9)	N2	C8	N6	124.8(9)
N2	C8	C7	110.8(8)	N6	C8	C7	124.3(9)
N3	C9	N6	127.0(9)	N3	C9	C10	107.0(8)
N6	C9	C10	126.0(9)	C9	C10	C11	108.2(9)
C9	C10	C41	120.9(9)	C11	C10	C41	130.5(9)
C10	C11	C12	107.1(8)	C10	C11	C47	130.2(9)
C12	C11	C47	122.6(9)	N3	C12	N7	127.1(8)
N3	C12	C11	107.9(8)	N7	C12	C11	124.9(8)
N4	C13	N7	124.6(9)	N4	C13	C14	109.5(8)

N7	C13	C14	125.8(9)	C13	C14	C15	104.7(8)
C13	C14	C53	125.2(8)	C15	C14	C53	130.1(9)
C14	C15	C16	108.4(9)	C14	C15	C59	122.4(9)
C16	C15	C59	129.2(9)	N4	C16	C1	108.5(9)
N4	C16	C15	108.7(8)	C1	C16	C15	142.8(10)
C2	C17	C18	124.2(11)	C2	C17	C22a	120.7(12)
C2	C17	C22b	115.9(12)	C18	C17	C22a	112.5(14)
C18	C17	C22b	111.9(13)	C22a	C17	C22b	47.1(12)
C17	C18	C19	125.1(16)	C18	C19	C20	120.9(17)
C19	C20	C21a	113.2(15)	C19	C20	C21b	113.1(15)
C19	C20	C65	120.5(13)	C21a	C20	C21b	46.8(13)
C21a	C20	C65	121.3(14)	C21b	C20	C65	120.6(13)
C20	C21a	C21b	62.4(17)	C20	C21a	C22a	119(2)
C21b	C21a	C22a	92(2)	C20	C21b	C21a	70.8(18)
C20	C21b	C22b	123.3(19)	C21a	C21b	C22b	90(2)
C17	C22a	C21a	120.2(19)	C17	C22a	C22b	70.0(18)
C21a	C22a	C22b	89.7(19)	C17	C22b	C21b	114.5(18)
C17	C22b	C22a	62.9(16)	C21b	C22b	C22a	88.3(19)
C3	C23	C24	123.6(10)	C3	C23	C28	119.4(10)
C24	C23	C28	117.0(9)	C23	C24	C25	120.0(11)
C24	C25	C26	123.7(11)	C25	C26	C27	116.6(10)
C25	C26	C69	122.2(11)	C27	C26	C69	120.9(10)
C26	C27	C28	119.9(11)	C23	C28	C27	122.7(11)
C6	C29	C30	122.5(9)	C6	C29	C34	121.6(10)
C30	C29	C34	115.9(9)	C29	C30	C31	121.8(10)
C30	C31	C32	122.9(11)	C31	C32	C33	114.9(9)
C31	C32	C73	120.4(10)	C33	C32	C73	124.7(10)
C32	C33	C34	122.3(10)	C29	C34	C33	122.1(11)
C7	C35	C36	121.4(9)	C7	C35	C40	123.1(9)
C36	C35	C40	115.5(9)	C35	C36	C37	121.5(9)
C36	C37	C38	123.0(9)	C37	C38	C39	116.4(9)
C37	C38	C77	126.4(9)	C39	C38	C77	117.2(8)
C38	C39	C40	120.1(9)	C35	C40	C39	123.4(9)
C10	C41	C42	119.1(9)	C10	C41	C46	123.2(9)
C42	C41	C46	117.0(10)	C41	C42	C43	120.4(10)
C42	C43	C44	122.6(10)	C43	C44	C45	116.3(11)

C43	C44	C81	123.9(11)	C45	C44	C81	119.7(11)
C44	C45	C46	121.9(11)	C41	C46	C45	121.7(10)
C11	C47	C48	122.3(10)	C11	C47	C52	120.3(10)
C48	C47	C52	117.4(9)	C47	C48	C49	121.5(10)
C48	C49	C50	121.7(10)	C49	C50	C51	116.9(9)
C49	C50	C85	120.9(10)	C51	C50	C85	122.2(10)
C50	C51	C52	122.1(10)	C47	C52	C51	120.4(10)
C14	C53	C54	121.4(10)	C14	C53	C58	120.6(10)
C54	C53	C58	117.3(10)	C53	C54	C55	122.1(11)
C54	C55	C56	121.6(11)	C55	C56	C57	116.0(10)
C55	C56	C89	121.1(11)	C57	C56	C89	122.8(11)
C56	C57	C58	123.1(11)	C53	C58	C57	119.8(11)
C15	C59	C60	123.0(11)	C15	C59	C64	118.0(10)
C60	C59	C64	118.6(11)	C59	C60	C61	120.7(11)
C60	C61	C62	121.5(12)	C61	C62	C63	117.4(11)
C61	C62	C93	122.7(11)	C63	C62	C93	119.9(11)
C62	C63	C64	121.3(12)	C59	C64	C63	120.2(12)
C20	C65	C66	110.7(12)	C20	C65	C67	109.8(11)
C20	C65	C68	111.1(9)	C66	C65	C67	110.2(13)
C66	C65	C68	105.5(12)	C67	C65	C68	109.5(12)
C26	C69	C70	107.7(8)	C26	C69	C71	112.0(9)
C26	C69	C72	110.5(9)	C70	C69	C71	110.0(9)
C70	C69	C72	108.8(9)	C71	C69	C72	107.9(9)
C32	C73	C74	109.3(9)	C32	C73	C75	112.1(10)
C32	C73	C76	112.0(9)	C74	C73	C75	106.6(9)
C74	C73	C76	109.3(10)	C75	C73	C76	107.3(10)
C38	C77	C78	112.0(9)	C38	C77	C79	109.9(9)
C38	C77	C80	110.5(8)	C78	C77	C79	109.6(10)
C78	C77	C80	106.9(10)	C79	C77	C80	107.7(9)
C44	C81	C82	109.1(11)	C44	C81	C83	113.6(12)
C44	C81	C84	110.8(12)	C82	C81	C83	108.2(13)
C82	C81	C84	106.7(13)	C83	C81	C84	108.2(13)
C50	C85	C86	110.2(9)	C50	C85	C87	106.9(8)
C50	C85	C88	112.5(9)	C86	C85	C87	110.6(10)
C86	C85	C88	108.3(9)	C87	C85	C88	108.4(10)
C56	C89	C90	109.8(11)	C56	C89	C91	109.1(10)

C56	C89	C92	111.3(11)	C90	C89	C91	106.5(12)
C90	C89	C92	112.3(12)	C91	C89	C92	107.6(12)
C62	C93	C94	110.3(10)	C62	C93	C95	112.8(11)
C62	C93	C96	108.6(10)	C94	C93	C95	108.9(10)
C94	C93	C96	109.0(11)	C95	C93	C96	107.2(10)

Table 2-5. Possible hydrogen bonds for [Fe(obpcz)(CH<sub>3</sub>OH)]

Donor	H	Acceptor	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H1	N5 <sup>1</sup>	2.682(11)	0.99	1.71(11)	165(9)

Symmetry Operators:

(1) -X+1,-Y,-Z